



EDIVALDO LUIS DE SOUZA

**EMPREGO DE MATERIAL NANOESTRUTURADO SOBRE Ti NA
DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS**

***"USE OF NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE FOR TREATMENT
OF PHARMACEUTICALS"***

Limeira, SP

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE TECNOLOGIA

EDIVALDO LUIS DE SOUZA

**“EMPREGO DE MATERIAL NANOESTRUTURADO SOBRE Ti NA
DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS”**

Orientador: Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes

Co-orientadora: Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini

***“USE OF NANOSTRUCTURED TITANIUM DIOXIDE FOR TREATMENT
OF PHARMACEUTICALS”***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia, área de concentração Tecnologia e Inovação.

Master thesis submitted to the Graduate Program in Technology, Faculty of Technology, State University of Campinas for obtaining the title of Master in Technology, in Technology and Innovation concentration area.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO EDIVALDO
LUIS DE SOUZA E ORIENTADO PELO PROF. DR.
PETERSON BUENO DE MORAES**

Assinatura do Orientador

LIMEIRA

2015

iii

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

So89e Souza, Edivaldo Luis de, 1968-
Emprego de material nanoestruturado sobre Ti na degradação de fármacos /
Edivaldo Luis de Souza. – Limeira, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Peterson Bueno de Moraes.
Coorientador: Christiane de Arruda Rodrigues Ragnini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Tecnologia.

1. Tratamento de fármacos. 2. Degradação de amoxicilina. 3. Degradação de
citrato de sildenafil. 4. Anodização eletroquímica. 5. Nanotubos de TiO₂. 6.
Processo fotocatalítico. I. Moraes, Peterson Bueno de, 1972-. II. Ragnini,
Christiane de Arruda Rodrigues. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Tecnologia. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Use of nanostructured titanium dioxide for treatment of
pharmaceuticals

Palavras-chave em inglês:

Pharmaceutical residues treatment

Degradation of amoxicillin

Degradation of sildenafil citrate

Electrochemical anodizing

TiO₂ nanotubes

Photocatalytic process

Área de concentração: Tecnologia e Inovação

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora:

Peterson Bueno de Moraes [Orientador]

Ederio Dino Bidoia

Wislei Riuper Ramos Osorio

Data de defesa: 20-02-2015

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

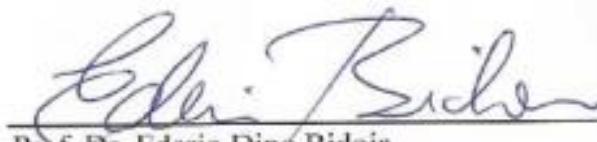
EMPREGO DE MATERIAL NANOESTRUTURADO SOBRE Ti NA DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS

Edivaldo Luis de Souza

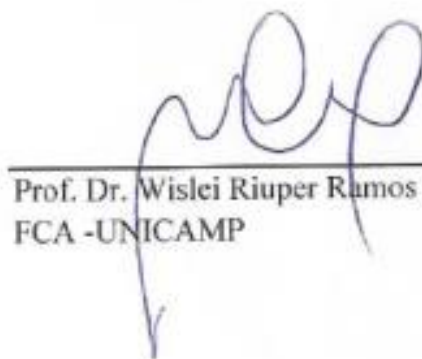
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes
FT - UNICAMP
Presidente



Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia
IB - UNESP



Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osorio
FCA - UNICAMP

RESUMO

A sociedade e seus processos produtivos têm gerado e lançado quantidades elevadas e diversificadas de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos no meio ambiente. Juntamente com as emissões naturais, houve um grande acúmulo destes materiais nos diferentes compartimentos ambientais. A produção e o uso de medicamentos, como hormônios e antibióticos contribuíram muito para a ampliação deste quadro. Por serem persistentes não são totalmente metabolizados nos seres vivos e acabam sendo excretados e lançados em corpos receptores. Os mecanismos naturais de degradação e métodos de tratamento convencionais de efluentes não são suficientemente eficientes na remoção completa destes compostos; em função disso, é necessário o desenvolvimento e aplicação de tecnologias alternativas para a redução destes impactos. Entre estas tecnologias podemos citar os Processos Oxidativos Avançados (POA) que são mais eficientes para o tratamento destes tipos de efluentes. Objetivamos neste trabalho desenvolver, caracterizar e utilizar eletrodos nanoestruturados de TiO_2 para a confecção de um reator fotoeletroquímico para a degradação do antibiótico amoxicilina e do citrato de sildenafil, este último, princípio ativo do medicamento Viagra[®], submetidos à radiação UV e solar. Foram desenvolvidos eletrodos nanoestruturados com TiO_2 sobre substrato de titânio, a partir de processos de anodização eletroquímica, na qual foram variados diferentes parâmetros que influenciaram nas características dos nanotubos de TiO_2 desenvolvidos. Os nanotubos formados foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura quanto ao comprimento, espessura de parede e homogeneidade de distribuição. Testou-se contra-eletrodos de platina, Anodo Dimensionalmente Estável (ADE), níquel, aço-inoxidável 304 e 316L e obteve-se nanotubos de TiO_2 com comprimentos entre 100 e 650 nm. Observou-se na maioria dos eletrodos nanoestruturados uma distribuição homogênea dos nanotubos. Visando a obtenção de nanoestruturas mais fotoativas, realizou-se cristalização por aquecimento em estufa. Na cristalização dos nanotubos, as análises de Difractometria de Raios-X evidenciaram intenso sinal no ângulo 2θ próximo a 25° para todas as amostras significando que os nanotubos de TiO_2 se cristalizaram na fase anatase, a qual é mais fotoativa. A degradação de amoxicilina apresentou rendimento de aproximadamente 85% em um intervalo de 4 horas de tratamento, enquanto que o rendimento na degradação do citrato de sildenafil foi de aproximadamente 88%, para um volume

de amostra de 160,0 mL etanol/água destilada à 20% V/V em Na_2SO_4 0,1 M, concentração do fármaco de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, lâmpada de vapor de mercúrio, $W_{\text{UV}}=13 \text{ W/m}^2$, disposição horizontal dos eletrodos, distância de 3,0 mm entre lâmpada e ânodo de TiO_2 , cátodo de platina em tela, tensão de 1,5 volts, anodo de titânio nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo de ADE 70% TiO_2 /30% RuO_2 com $d = 5,0 \text{ mm}$ a 700 rpm e $t = 120 \text{ min}$, 2 horas de tratamento. As nanoestruturas apresentaram-se com baixa resistência mecânica em relação à aplicação de valores de potencial elétrico superiores a 1,5 V. No entanto, abaixo destes valores, as estruturas de TiO_2 mostraram-se altamente estáveis em relação à durabilidade. A eletrólise apresentou eficiência insignificante na degradação do fármaco citrato de sildenafil, sendo então aplicado um potencial aos eletrodos para fotoassistir ao processo fotocatalítico o qual se mostrou fortemente dependente da drenagem eletrônica.

Palavras-chave: tratamento de fármaco, degradação de amoxicilina, degradação de citrato de sildenafil (Viagra[®]), anodização eletroquímica, nanotubos de TiO_2 , processo fotocatalítico.

ABSTRACT

The modern society and its production processes have generated and released high amounts of synthetic organic compounds which accumulate in different environmental compartments. The production and use of drugs such as hormones and antibiotics have greatly contributed to the expansion of this problem. Due to persistent-profile of these drugs, they are not completely metabolized and the conventional Wastewater Treatment Plants are not fully effective for the removal of these compounds. Thus, the development and application of alternative technologies is needed. In the other hand, the Advanced Oxidation Processes (AOP) has been effective for the treatment of pharmaceutical residues. This work aimed to produce, characterize and use nanostructured TiO_2 electrodes and an photoelectrochemical reactor for the degradation of the antibiotic amoxicillin and sildenafil citrate, the latter, the active ingredient of Viagra[®]. The experiments were carried out using ultraviolet (UV) and solar radiation. Nanostructured TiO_2 electrodes were developed from titanium substrate by electrochemical anodization process in which the different parameters were varied in order to verify its influence on the length, thickness and uniformity of distribution of TiO_2 nanotubes formed, evaluated by Scanning Electron Microscopy. It was tested different counter-electrodes such as platinum, dimensionally stable anode (DSA), nickel, stainless-steel 304 and stainless-steel 316L and were obtained TiO_2 nanotubes with lengths between 100 and 650 nm. It was observed in most nanostructured electrodes a homogeneous distribution of the nanotubes. Also, in order to obtain nanostructures more photoactive, crystallization was performed by heating in an oven. After crystallization process, analysis of X-Ray diffraction showed intense signal at 2θ close to 25° for all samples, meaning that the TiO_2 nanotubes were crystallized in the anatase phase which is more photoactive. Photocatalytic experiments with the Amoxicillin solution resulted in approximately 85% of degradation in 4 hours of treatment, whereas the degradation of sildenafil citrate was about 88%. The samples consisted of 160.0 mL ethanol / distilled water at 20 % V/V in 0.1 M Na_2SO_4 , drug concentration of 10.0 mg L^{-1} . The experimental setup consisted of a mercury vapor lamp or a solar simulator, horizontal arrangement of the electrodes and a platinum screen cathode. It was applied 1.5 volts, distance of 3,0 mm between the lamp and TiO_2 nanostructured anode, obtained from the anodization using a DSA (70% TiO_2 /30% RuO_2) counter-electrode

placed at 5.0 mm, under stirring of 700 rpm over 120 minutes. The nanostructures had low strength to the application of higher electrical potential values than 1.5 V. However, below this value the TiO₂ structures were more stable and with greater durability. Electrolytic process had a negligible efficiency in the degradation of sildenafil citrate; thus the applied potential was more important to help the photocatalytic process, which is strongly dependent of the electronic drainage.

Keywords: pharmaceutical residue treatment, amoxicillin and sildenafil citrate (Viagra[®]) degradation, electrochemical anodizing, TiO₂ nanotubes, photocatalytic process.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A Importância da água	1
1.2 Qualidade da água	1
1.3 Fontes de fármacos e compostos derivados	2
1.4 A necessidade de se tratar os efluentes para posterior descarte ou reuso	4
2 OBJETIVOS	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1 Processos Eletroquímicos	9
3.2 Processos de tratamento de efluentes eletroquímicos fotoassistidos	9
3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	11
3.4 Utilização de TiO_2 como catalisador para tratamento de efluentes	13
3.5 Fotocatálise heterogênea	14
3.6 Presença de Amoxicilina em efluentes residenciais, hospitalares e industriais	15
3.7 Citrato de Sildenafil (viagra [®])	17
4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1 Preparo das amostras metálicas de titânio para anodização	21
4.2 Processo de anodização de amostras de titânio objetivando a obtenção de eletrodos de titânio nonoestruturados com TiO_2	23
4.2.1 Preparo das amostras tubulares de titânio metálico para anodização	25
4.2.2 Processo de anodização de amostras tubulares de Ti objetivando a obtenção de eletrodos tubulares de TiO_2 nanoestruturados	26
4.2.3 Cristalização dos nanotubos de TiO_2 objetivando a formação de TiO_2 na fase Anatase	27
4.2.4 Dopagem das amostras cristalizadas de TiO_2 com Rutênio, Ru, empregando método amperométrico	30
4.2.5 Montagem de reator fotoeletrocatalítico em fluxo para degradação do fármaco amoxicilina	31
4.2.6 Montagem do reator tubular nanoestruturado com nanotubos de TiO_2	33

4.2.7 Ensaio de Fotocorrente	34
4.2.8 Procedimentos para os ensaios com o fármaco Amoxicilina	35
4.2.9 Procedimentos para os ensaios de degradação com o fármaco Citrato de Sildenafil	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Oxidação Anódica.....	43
5.1.1 Confeção de nanotubos de TiO ₂	43
5.2 Análise comparativa entre os eletrodos nanoestruturados com TiO ₂ a partir de diferentes condições.....	45
5.2.1 Influência do tipo de contra-eletrodo no desenvolvimento de nanotubos de TiO ₂	51
5.2.2 Influência da agitação no desenvolvimento de nanotubos de TiO ₂	53
5.2.3 Influência da distância entre anodo-catodo no desenvolvimento de nanotubos de TiO ₂	59
5.2.4 Influência do tempo de anodização no desenvolvimento de nanotubos de TiO ₂	61
5.2.5 Resultados das análises de DRX para os eletrodos nanoestruturados de TiO ₂ cristalizados.....	65
5.2.6 Resultados para as medidas de Fotocorrente	67
5.2.7 Processo de anodização de amostras tubulares de Ti objetivando a obtenção de eletrodos de TiO ₂ nanoestruturados	69
5.3 Tratamento da solução contendo Amoxicilina.....	73
5.4 Tratamento da solução contendo o Citrato de Sildenafil (CS).....	81
5.4.1 Influência do tipo e da intensidade da radiação sobre a eficiência de degradação do citrato de sildenafil.....	82
5.4.1.1 Utilização do catodo de Ni	82
5.4.1.2 Utilização do catodo de Pt.....	84
5.4.1.3 Influência da intensidade da radiação gerada pela lâmpada de vapor de mercúrio sobre a eficiência de degradação.....	85
5.4.2 Processo fotocatalítico x Processo eletrolítico.....	86
6 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes pela orientação, pelas discussões que fundamentaram este projeto, pela constante presença, pelo empenho, participação, por compartilhar as experiências e ensinamentos, enfim pela dedicação.

À Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues pela co-orientação, por demonstrar enorme disposição em ajudar, orientar, ensinar, compartilhar, vivenciar e pela paciência durante as dificuldades encontradas.

À FAPESP pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli do Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP por permitir o uso de equipamentos e materiais para o preparo das amostras nos ensaios de anodização bem como o uso dos equipamentos para execução das análises químicas de Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Ao Prof. Dr. Rubens Caram pelas análises de Difractometria de raios-X (DRX) no equipamento Panalytical X'PERT PRO Detector Pixcel, locado no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, do DEMA/FEM/UNICAMP.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM/MCT: Research supported by LNLS - Brazilian Synchrotron Light Laboratory/MCT pelo uso de materiais e do Microscópio Eletrônico de Varredura – INSPECT F50. Ao Sidnei que me treinou no uso do microscópio eletrônico.

Aos professores do programa de Pós-Graduação da Faculdade de Tecnologia de Limeira e da Faculdade de Química da Universidade Estadual de Campinas.

Aos professores do programa de Pós-Graduação da Faculdade de Química da Unesp do Campus de Araraquara.

Ao Dr. Raul Sebastião Figueiredo pelo auxílio constante, pelo incentivo, pela disponibilidade, pela orientação na parte analítica e no uso do potenciostato e pelas discussões muito enriquecedoras em relação a esta pesquisa.

Ao Dr. Júlio Fabbri Pereira e também pelo pós-doutorando Aroldo Gregório de Oliveira pelas proveitosas discussões durante os intervalos do café.

À Rita Buso Jacon que teve ativa participação no auxílio para a confecção dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 e também pelas imagens obtidas nas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura no LNLS.

À Claudinete Vieira Leal do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais – DEMM na Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP pelas imagens obtidas nas análises de microscopia eletrônica.

Aos técnicos dos laboratórios de Análises Físico-Químicas da Faculdade de Tecnologia (FT), pelo auxílio no decorrer desta pesquisa.

Ao João e ao Alcimar dos laboratórios de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pelo suporte prestado para a confecção dos eletrodos nanoestruturados de TiO_2 .

Aos colegas do LADESSAM, Clélia, Marina, Jefferson, pelos momentos que passamos juntos.

À Belisa e ao Vitor que também me auxiliaram no LADESSAM durante os processos de degradação do citrato de sildenafil.

Às secretárias da pós-graduação, Karen e Fátima por todo o auxílio prestado.

Aos meus pais, Heleno de Souza (in memoriam) e Maria Vicentino de Souza (in memoriam), por todo o amor, pela educação que me proporcionaram, pela sabedoria.

Aos meus filhos, Maria Eduarda Nicoletto de Souza e Luis Felipe Nicoletto de Souza que enchem minha vida de alegria, ternura e felicidade.

Aos meus irmãos e especialmente à minha irmã Regina Laura de Souza, bem como meus sobrinhos Thiago e Priscila pelo apoio constante, pelo ombro amigo e por todo o auxílio que tem me dispensado ao longo destes últimos anos.

A todos os meus familiares por todos os momentos que desfrutamos quando estamos juntos.

Agradeço profundamente a Deus por tudo que constantemente tem proporcionado em minha vida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse projeto.

“Os homens perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde. E por pensarem ansiosamente no futuro esquecem do presente de forma que acabam por não viver nem no presente nem no futuro. E vivem como se nunca fossem morrer... e morrem como se nunca tivessem vivido.”

Dalai Lama

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de formação dos radicais hidroxilas e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos (MORAES, 2005 modificada a partir de BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002)	9
Figura 2. Estrutura da amoxicilina. Fonte: USP. United States Farmacopéia 31 ^a Edição (2008)	16
Figura 3. Fórmula estrutural do citrato de sildenafil (HARTMANN <i>et al.</i> , 1998)	18
Figura 4. Foto de uma amostra de titânio preparada para ser anodizada	21
Figura 5. Foto de uma amostra de titânio preparada para ser anodizada: (a) frente e (b) verso ...	22
Figura 6. Foto dos contra-eletrodos: (a) platina em tela, (b) aço-inoxidável 316L e (c) níquel....	23
Figura 7. Foto do aparato experimental dos ensaios de anodização dos eletrodos de titânio, Ti: (a) célula eletrolítica de polipropileno; (b) potenciostato/galvanostato; (c) laptop Dell.....	24
Figura 8. Representação de um eletrodo de Ti nanoestruturado com TiO ₂ apresentando regiões de cada um dos eletrodos que foram submetidas a varredura por microscopia eletrônica de alta resolução	25
Figura 9. Foto das amostras tubulares de Ti: (a) sem pré-tratamento de superfície; (b) com pré-tratamento de superfície na metade direita	26
Figura 10. Foto do eletrodo tubular de Ti nanoestruturado. A região anodizada contendo os nanotubos encontra-se na metade direita.....	27
Figura 11. Micrografias apresentando dimensões de diâmetros internos e externos (as marcações dos diâmetros externos estão sobrepostos à aqueles dos diâmetros internos que não estão visíveis) em vermelho (Figura a) e comprimento dos nanotubos (Figura b)	29
Figura 12. Foto da célula de vidro utilizada nos ensaios de dopagem com rutênio de amostras de eletrodos nanoestruturados de dióxido de titânio	30
Figura 13. (a) Eletrodo nanoestruturado de titânio; (b) Tela de ADE; (c) Detalhe da janela de quartzo. (d) Reator fotoeletrocatalítico; (e) Montagem experimental e Reator fotoeletrocatalítico sob iluminação do simulador solar	32
Figura 14. Diagrama esquemático do reator fotoeletrocatalítico irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão	33

Figura 15. Foto do reator tubular construído para os experimentos de degradação de citrato de sildenafil. À direita: detalhe dos eletrodos	34
Figura 16. Aparato experimental dos ensaios para medida de fotocorrente de eletrodos nanoestruturados com TiO_2 em uma célula eletrolítica de vidro e polipropileno irradiado.....	35
Figura 17. Foto do eletrodo nanoestruturado de TiO_2 obtido em HF 0,3% V/V, catodos ADE com 40,0 x 40,0 mm e anodo de titânio previamente preparado, acoplados a um potenciostato PGSTAT30 2 N	38
Figura 18. Foto do eletrodo de platina em tela utilizado como catodo nos experimentos de degradação do citrato de sildenafil	39
Figura 19. Foto do Aparato experimental dos ensaios fotoeletroassistidos para degradação do composto citrato de sildenafil: (a) simulador solar; (b) fonte de corrente contínua; (c) camisa de vidro refrigerada com água; (d) agitador magnético; (e) bequer contendo bomba hidráulica, (f) sensor medidor de temperatura.....	40
Figura 20. Fotos do arranjo experimental utilizado para a degradação do citrato de sildenafil, mostrando a lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo, a camisa de refrigeração de vidro, o anodo nanoestruturado de TiO_2 e o catodo de platina em tela	42
Figura 21. Possíveis reações químicas desenvolvidas durante a oxidação anódica de Ti (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011)	44
Figura 22. Reações envolvidas na formação de nanotubos de TiO_2 através de oxidação anódica. (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).....	45
Figura 23. Micrografia de nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3% V/V, com contra-eletrodos de: (a) Ni, (b) ADE e (c) Pt. Distância entre eletrodos 10,0 mm; 700 rpm; $V = 20 \text{ V}$ por 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2	48
Figura 24. Micrografia de nanotubos de TiO_2 , obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, contra-eletrodos de: a) aço-inoxidável 304 em 0 rpm e 3:50 h e b) aço-inoxidável 316L em 700 rpm e 1:50 h. Distância entre eletrodos 10,0 mm; $V = 20 \text{ V}$. Rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2	50
Figura 25. (a) Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 apresentando a influência da natureza dos contra-eletrodos na	

intensidade de corrente e comprimento dos nanotubos. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt. Tempo de anodização de 2 h, d = 10,0 mm, 0 rpm. (b) Gráfico apresentando a variação do comprimento dos nanotubos de TiO ₂ obtidos a partir de contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt	52
Figura 26. Micrografia apresentando nanotubos de TiO ₂ obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. d = 10,0 mm; 0 rpm; V = 20 V por 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min. Figura interna apresenta vista lateral de nanotubos de TiO ₂	54
Figura 27. Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO ₂ ; apresentando a influência da agitação na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3%V/V, com contra-eletrodos de ADE. Tempo de anodização de 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min., d = 10,0 e 25,0 mm, com agitação de 700 rpm e 0 rpm.....	56
Figura 28. Micrografia apresentando nanotubos de TiO ₂ obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de ADE em: a) 0 rpm e b) 700 rpm. D = 25,0 mm; V = 20 V por 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min. Figura interna apresenta vista lateral de nanotubos de TiO ₂	57
Figura 29. Gráfico do comprimento de nanotubos de TiO ₂ em função da distância anodo-catodo para diferentes tipos de contra-eletrodos testados para anodização: (a) 700 rpm e (b) 0 rpm. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni, ADE, Pt e aço inoxidável 304. Tempo de anodização de 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min., d = 5,0, 10,0 e 25,0 mm.....	58
Figura 30. Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO ₂ ; apresentando a influência da agitação na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. Tempo de anodização de 2 h, d = 10,0 mm, 0 rpm e 700 rpm	59
Figura 31. Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO ₂ ; apresentando a influência da distância anodo-catodo na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. Tempo de anodização de 2 h, d = 5,0 e 10,0mm, 700 rpm.....	61

Figura 32. Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 apresentando a influência do tempo de anodização na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de aço inoxidável 304. Tempo de anodização de 30 (1800 s), 60 (3600 s) e 180 minutos (10400 s), $d = 5,0$ cm, 0 rpm.....	62
Figura 33. Micrografia apresentando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de aço-inoxidável 304. $d = 5,0$ mm; 0 rpm; $V = 20$ V por 20 min após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2	63
Figura 34. Gráfico das interações principais entre os diferentes parâmetros testados (tipo de contra-eletrodos, distância anodo-catodo e velocidade de agitação) nos experimentos para confecção de eletrodos planos nanoestruturados de TiO_2	64
Figura 35. Gráfico das interações secundárias entre os diferentes parâmetros testados nos experimentos para confecção de eletrodos planos nanoestruturados de TiO_2	65
Figura 36. Gráfico de DRX de amostras anodizadas e cristalizadas apresentando nanotubos de TiO_2 na fase anatase. EXP-12: Pt, 2h, $d=10,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-14 ADE, 2h, $d=25,0$ mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-16: ADE, 2h, $d=25,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-18: ADE, 2h, $d=5,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-22: aço inoxidável 304, 1h, $d=25,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-24: aço inoxidável 304, 2h, $d=25,0$ mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-26: aço inoxidável 304, 2h, $d=5,0$ mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-28: aço inoxidável 304, 3h, $d=5,0$ mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-31: aço inoxidável 304, 3h, $d=10,0$ m; 0 rpm, potenciostato; EXP-32: aço inoxidável 304, 4h, $d=10,0$ mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-40.1: ADE, 3h, $d=25,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-44: aço inoxidável 304, 2h, $d=10,0$ mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-46: ADE, 3h, $d=5,0$ mm; 700 rpm, potenciostato.....	67
Figura 37. Comparativo da fotocorrente das análises voltamétricas das amostras de eletrodos nanoestruturados de TiO_2 com comprimentos de 120 nm e 320 nm por meio da técnica de voltametria linear, empregando uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 2,0$ sob radiação de luz UV	68
Figura 38. Micrografia ilustrando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodo tubular de Ni. Distância entre	

eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; V = 20 V por 1:50h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min. Figura interna: vista lateral de nanotubos de TiO ₂	69
Figura 39. Micrografia ilustrando nanotubos de TiO ₂ obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletródo tubular de Ni. Distância entre eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; V = 20 V por 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min	70
Figura 40. Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO ₂ . Processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletródo tubular de Ni. Tempo de anodização de 2 h, d = 10,0 mm, 0 rpm.....	72
Figura 41. Micrografia mostrando nanotubos de dióxido de titânio obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletródo tubular de Ni. Distância entre eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; V = 20V por 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min	73
Figura 42. Micrografias de nanotubos de TiO ₂ obtidos por anodização com contra-eletrodos de Pt. d = 10,0 mm; 700 rpm; V = 20 V por 1:50 h após rampa de 2 V min ⁻¹ durante 10 min.....	74
Figura 43. Concentração de amoxicilina, DQO e COT em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, [Amox] _i = 100 mg L ⁻¹ ; A: Lâmpada Vapor de Mercúrio; B: Simulador Solar	75
Figura 44. Redução percentual da DQO em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, [Amox] _i = 100 mg L ⁻¹ ; lâmpada de V.M.....	76
Figura 45. Redução percentual da DQO em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, [Amox] _i = 100 mg L ⁻¹ ; lâmpada de V.M.....	77
Figura 46. Reação de degradação completa de amoxicilina.....	79
Figura 47. Reação de hidrólise da amoxicilina e seus produtos de degradação. Fonte: NÄGELE e MORITZ (2005); TROVÓ <i>et al</i> , (2011).....	80
Figura 48. Espectro de absorção para o citrato de sildenafil (C.S.) em solução etanol/água destilada 20 % V/V contendo Na ₂ SO ₄ 0,1mol L ⁻¹ , V _{amostra} = 160,0 mL, 1,5 volts. [C.S.] = 10,0 mg L ⁻¹ , lâmpada VM 250 W sem o bulbo. Catodo de Pt em tela. Anodo nanoestruturado de TiO ₂ obtido a partir de contra-eletródo ADE 70%TiO ₂ /30%RuO ₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min. Eletrodos dispostos paralelamente à fonte de radiação	82

Figura 49. Redução percentual da concentração do C.S em função do tempo. [C.S]=10,0mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1M; catodo de Ni; d = 5,0 mm, 1,5 V. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo de Pt com d = 25,0 mm a 0 rpm e t = 120min. Eletrodos dispostos perpendicularmente em relação à fonte de radiação.....	83
Figura 50. Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. [C.S] = 10,0 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ; catodo de Pt; d = 3,0 mm, 1,5 V, lâmpada de vapor de mercúrio, W _{UV} = 13 W/m ² . Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo de ADE 70%TiO ₂ /30%RuO ₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min	85
Figura 51. Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. [C.T.] = 10,0 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ; catodo de Pt; d = 3,0 mm, 1,5 V. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo ADE 70%TiO ₂ /30%RuO ₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min	86
Figura 52. Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. [C.T.] = 10,0 mg L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ ; catodo de Pt; d = 3,0 mm. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo ADE 70%TiO ₂ /30%RuO ₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos Oxidativos Avançados – Divisão em sistemas homogêneos e heterogêneos.....	14
Tabela 2: Características morfológicas de nanotubos de TiO ₂	31
Tabela 3: Condições experimentais nos processos de degradação do fármaco amoxicilina.....	36
Tabela 4: Parâmetros avaliados que influenciaram nas características de comprimento e formato dos nanotubos de TiO ₂ sobre substrato de Ti. Todos os experimentos foram realizados em 120 minutos.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADE/DSA	Anodos dimensionalmente estáveis/Dimensionally Stable Anode
AMOX	Amoxicilina
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência;
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
cm ²	Centímetros quadrado
cm ³	Centímetros cúbico
COT	Carbono orgânico total
C.S.	Citrato de Sildenafil
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de raios-X
e ⁺ /h	Par elétron lacuna
g L ⁻¹	Gramas por litro
g mol ⁻¹	Gramas por mol
h	Horas
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HF	Ácido fluorídrico
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
J	Densidade de corrente
λ	Comprimento de onda
L h ⁻¹	Litros por hora
M	Molar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
min	Minutos
mL	Mililitros

mm	Milímetros
Ni	Níquel
nm	nanômetros
\bullet OH	Radicais hidroxila
P.A.	<i>Pro Analysis</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
Pt	Platina
Q	Vazão
rpm	Rotações por minuto
Ru.....	Rutênio
RuO ₂	Óxido de rutênio IV ou dióxido de rutênio
Ti	Titânio
TiO ₂	Óxido de titânio IV ou dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
V	Volts
Vis	Visível
W	Watts
[]	Concentração
%	Porcentagem

1 INTRODUÇÃO

1.1 Importância da água

A água é um recurso finito e fundamentalmente importante para a sociedade contemporânea. Uma quantidade inferior a 0,7% do total de água no planeta é água doce sendo que deste total, apenas 0,01% esta acessível para ser utilizada (GARRIGA e CABLE, 2007). Este recurso é essencial para sustentar as funções humanas básicas como agricultura, pecuária, saúde, transporte, integridade dos biomas, entre outros (GARRIGA e CABLE, 2007; UNEP *et al.*, 2002). Com o grande crescimento populacional houve grande demanda de recursos naturais, dentre esses recursos a água, que sendo utilizada é logo após, descartada (MELO *et al.*, 2009).

1.2 Qualidade da água

Devido à presença de contaminantes químicos e biológicos, a qualidade da água no mundo está relativamente comprometida. Atualmente, algumas das questões mais discutidas em todo o mundo relacionadas às questões ambientais são: o saneamento básico, poluição do solo, poluição química da água, poluição do ar, e a degradação das fontes de água e de recursos naturais (GARRIGA e CABLE, 2007; UNEP *et al.*, 2002). Compostos orgânicos, inorgânicos, bionutrientes e microrganismos são alguns dos contaminantes mais comuns encontrados em fontes de água (GARRIGA e CABLE, 2007). Em muitas regiões do mundo, a água é um recurso escasso, e nesses lugares a reutilização da água é uma questão relevante (MARIN *et al.*, 2007).

A produção e o uso de produtos químicos sintéticos experimentou um aumento importante durante o século passado. Há uma constante expansão de substâncias no mercado e os efeitos dessas substâncias químicas ao homem e ao meio ambiente varia de acordo com o tempo de exposição, concentração, persistência no meio ambiente, toxicidade e suscetibilidade individual de cada organismo (SOUZA, 2008). Dentre esses contaminantes vem sendo destacados os contaminantes chamados de emergentes, por estarem cada vez mais presentes no

meio (RODRIGUES, 2009). Como exemplos, há fármacos, produtos de higiene, pesticidas, cafeína entre outros. Estes produtos implicam um desafio para o ambiente, devido ao fato de que o ambiente não tem os mecanismos necessários para promover a degradação, e estes contaminantes podem tornar-se inegavelmente tóxicos para muitas espécies, incluindo o ser humano (UNEP *et al.*, 2002).

1.3 Fontes de fármacos e compostos derivados

O contínuo aumento da presença de compostos farmacológicos nos mananciais de abastecimento representa uma das problemáticas mundiais do comprometimento da qualidade das águas destinadas para consumo humano e dos prejuízos inerentes sobre os ambientes aquáticos impactados por estes compostos (AMÉRICO *et al.*, 2012).

Os efeitos toxicológicos dos fármacos ainda não são totalmente conhecidos, embora algumas pesquisas demonstrem que eles estão interferindo no metabolismo e no comportamento de organismos aquáticos.

Esteróides sintéticos presentes em pílulas contraceptivas e em hormônios femininos têm sido encontrados em águas superficiais e residuárias em muitos países (TORRES *et al.*, 2012). Tais hormônios atuam como desreguladores endócrinos por provocarem alterações no sistema endócrino de muitos organismos, sendo solúveis em gordura; em função disso, altos níveis podem estar presentes em carne bovina, peixes, ovos e derivados do leite (HARTMANN, *et al.*, 1998).

Muitos fármacos apresentam propriedades físicoquímicas persistentes, sendo lipofílicos, bioacumulativos e apresentando baixa pressão de vapor, facilitando a sua dispersão no meio ambiente (TORRES *et al.*, 2012) e, por isto, têm sido detectados em diversos tipos de ambientes por meio de diferentes técnicas analíticas, as quais se tornaram muito mais sensíveis (ANKLEY, *et al.*, 2007), para a determinação de aproximadamente uma centena de fármacos em sistemas ambientais aquosos (VERLICCHI, *et al.*, 2010).

Os resíduos de fármacos podem entrar no ambiente através de diferentes fontes e mecanismos, sendo o meio principal a excreção humana e animal dos seus metabólitos após a sua ingestão e através do descarte inadequado de medicamentos vencidos.

A remoção dos fármacos em estações de tratamento de efluentes (ETEs) é dependente não somente do processo de tratamento aplicado, mas também de vários fatores, como a idade do lodo ativado, o tempo de retenção hidráulica e a temperatura dependendo da estação do ano (VERLICCHI, *et al.*, 2010).

Ainda hoje, existem poucos estudos no Brasil relatando a ocorrência de fármacos no ambiente e seus possíveis efeitos nos seres vivos, tendo sido a maioria deles realizados em países desenvolvidos. Os estudos dos efeitos destes fármacos em organismos são relacionados a alterações no sistema endócrino e reprodutor como é o caso da feminização de determinadas espécies de peixes machos.

Compostos químicos farmacêuticos são empregados em humanos, aplicações veterinária, pecuária, agrícola e aquicultura, sendo persistentes para cumprir sua função; assim, mantem suas propriedades químicas, sendo que de 50 a 90% da dosagem consumida é excretada (BILA e DEZOTTI, 2003). A presença dos fármacos residuais podem provocar efeitos deletérios para a saúde humana, animal e na biota aquática (BARCELOS *et al.*, 2011).

Os problemas causados pelos fármacos residuais advêm do fato de as substâncias que estão presentes nos efluentes serem ativas biologicamente, isto é, podem provocar modificações no meio ambiente, mesmo estando presentes em baixas concentrações. Citam-se como exemplos dessas substâncias emergentes os hormônios e os antibióticos (MELO *et al.*, 2009). Consequentemente, destaca-se que o uso de antibióticos é uma grande preocupação devido à possibilidade de desenvolver resistência às bactérias. O aumento do uso de vários tipos de antibióticos resultou em uma seleção genética de bactérias resistentes, com efeito em longo prazo, e provavelmente irreversível (TAMBOSI, 2008).

Os medicamentos são classificados em três grandes grupos, conforme a origem de seu princípio ativo: alopáticos, homeopáticos e fitoterápicos. O princípio ativo é o elemento de uma fórmula medicamentosa responsável pelo efeito farmacológico. É o componente que causa os

efeitos terapêuticos esperados, ação biológica e inclusive as ações tóxicas, e é também denominado de fármaco (ZANINI e OGA, 1989). Na alopatia os princípios ativos do medicamento são obtidos por meio de síntese ou semisíntese, ao contrário da fitoterapia, em que os princípios ativos são obtidos exclusivamente de origem natural, sendo extraídos de plantas. A homeopatia, por sua vez, utiliza substâncias de origem animal, vegetal, mineral, mas em doses ultra-diluídas. Assim, devido ao impacto ambiental que os resíduos de medicamentos alopáticos exercem, necessitam ser tratados adequadamente e de forma eficiente (RODRIGUES, 2009).

A partir da década de 1980, avermectinas começaram a ser utilizadas como anti-helmínticos e atualmente estão entre as principais drogas para o controle de endo e ectoparasitas em animais (STEEL, 1993), sendo largamente utilizadas em bovinos, suínos, equinos e ovinos para o tratamento de um amplo espectro de doenças parasitárias (SEELANAN *et al.*, 2006). Dentre as avermectinas, encontra-se a abamectina, utilizada na medicina veterinária como antiparasitário, e na agricultura como inseticida (LANKAS e GORDON 1989). De acordo com o critério estabelecido pela Comunidade Europeia, a abamectina é suspeita de provocar efeitos adversos no ambiente aquático, devido à sua alta toxicidade aos organismos que nele vivem, tais como peixes e microcrustáceos, mesmo quando presente em baixas concentrações (TISLER e ERZEN, 2006).

A presença de antibióticos em águas superficiais é uma ameaça emergente no ambiente. Residências, indústrias farmacêuticas e centros de atendimento à saúde (especialmente hospitais), representam importantes pontos de descarga de antibióticos no ambiente e produção de efeitos não negligenciáveis na composição física, química e biológica de corpos receptores de água. Efluentes hospitalares, em particular, promovem um importante efeito no desenvolvimento de resistência bacteriana (TZOC *et al.*, 2004).

1.4 A necessidade de se tratar os efluentes para posterior descarte ou reuso

O tratamento de efluentes residenciais e industriais tóxicos é assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento

inadequado dos mesmos. Assim, observa-se uma tendência crescente por parte dos administradores públicos e das empresas em busca de alternativas que tragam as soluções, cada vez mais eficientes, no que diz respeito ao tratamento dos efluentes, com a remoção dos contaminantes, gerados nos seus processos de produção. Esta preocupação em parte tem causas sócio/mercadológicas, onde as empresas tentam transmitir uma imagem positiva junto à população, visando tomarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado. Além disso, deve-se levar em conta o que isso representa em termos financeiros, direta ou indiretamente. Os processos de tratamentos de efluentes complexos são caros e a legislação ambiental que definem padrões de emissão e qualidade esta cada vez mais restritiva. O não cumprimento dessas exigências pode acarretar em aplicações de penalidades.

O tratamento pode ser realizado através de uma grande variedade de métodos, cada um deles, com suas vantagens e desvantagens. Na escolha de um método específico de tratamento, devem ser levados em consideração diferentes aspectos, como por exemplo, custos de construção e operação, eficiência, espaço requerido, simplicidade, segurança na operação e controle, volume/massa de lodo formado, impactos no meio receptor, tempo requerido para tratamento (VON SPERLING, 1996).

Muitos estudos (FREIRE *et al.*, 2000; MADHAVAN *et al.*, 2009; MASTEN *et al.*, 1994; MINERO *et al.*, 2005 e YANG *et al.*, 2009) foram e estão sendo realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. Compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados, sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Ficou claro no século passado que muitos produtos químicos sintéticos não são assimilados porque são persistentes, não sendo alterados pela ação da luz, água, ar ou microrganismos mesmo após muito tempo de tratamento.

Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de determinados organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além

disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em seres humanos como resultados da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALVARES *et al.*, 2001).

Estações de Tratamento de Esgoto são também pontos importantes de descarte dessas substâncias, que são parcialmente excretadas na urina e fezes. Campanhas de monitoramento nos efluentes foram desenvolvidas em países europeus como Itália, França, Grécia e Suécia, onde mais de vinte medicamentos individuais pertencentes a diferentes classes terapêuticas foram encontrados (HIRSCH *et al.*, 1999; ANDREOZZI *et al.*, 2003.a, b). Muitas dessas substâncias não são biodegradáveis, sendo tóxicas e capazes de serem acumuladas em organismos aquáticos simples como algas.

A presença dessas substâncias no efluente de estações de tratamento de esgoto municipal pode, de um lado, causar efeitos adversos nos processos biológicos sensíveis, como a nitrificação; além disso, elas podem passar através do processo do lodo ativado sem serem oxidadas (FOUNTOULAKIS *et al.*, 2002).

Como exemplo, cita-se o antibiótico Ofloxacina pertencente à classe de drogas chamadas fluoroquinolonas. Elas são usadas no tratamento de várias infecções bacterianas, como bronquite, pneumonia, clamídia e gonorreia, infecções de pele, no trato urinário e infecções da próstata. Lincomicina é um antibiótico aminoglicosídico produzido por *Streptomyces lincolnensis*. Ele tem estrutura similar de um aminoglicosídeo exibindo um anel de glicose substituído com um átomo de nitrogênio no carbono seis, C-6. Ele é largamente usado na medicina humana e veterinária, em particular tem atividade contra bactérias anaeróbicas (JEZÓWSKA-BOJCZUK *et al.*, 2001). Ambas as moléculas tem potencial para formar compostos coordenados com muitos metais (quelatos).

2 OBJETIVOS

Este trabalho objetivou desenvolver um sistema eletroquímico utilizando eletrodos nanoestruturados e fotoassistido por radiação solar artificial e através de lâmpada de vapor de mercúrio para tratar soluções contendo um antibiótico penicilínico considerado estrógeno ambiental e soluções de citrato de sildenafil, princípio ativo do medicamento Viagra[®]. O sistema foi estudado em termos de tempo de tratamento, variação da vazão ou do grau de agitação, intensidade de radiação UV, tempo de exposição, composição do eletrodo, características iniciais do efluente e densidade de corrente elétrica. Foram realizadas análises de DQO, COT, CLAE, pH, absorbância e caracterização dos eletrodos nanoestruturados. Construiu-se um reator fotoeletrocatalítico o qual foi testado visando possível futura ampliação de escala. Especificamente, este trabalho investiga a obtenção de nanoestruturas de TiO₂ sobre Ti, obtidos via anodização eletroquímica em solução aquosa contendo íons F⁻, utilizando contra-eletrodos de Pt, ADE, Ni, aço-inoxidável 304 e 316L.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos Eletroquímicos

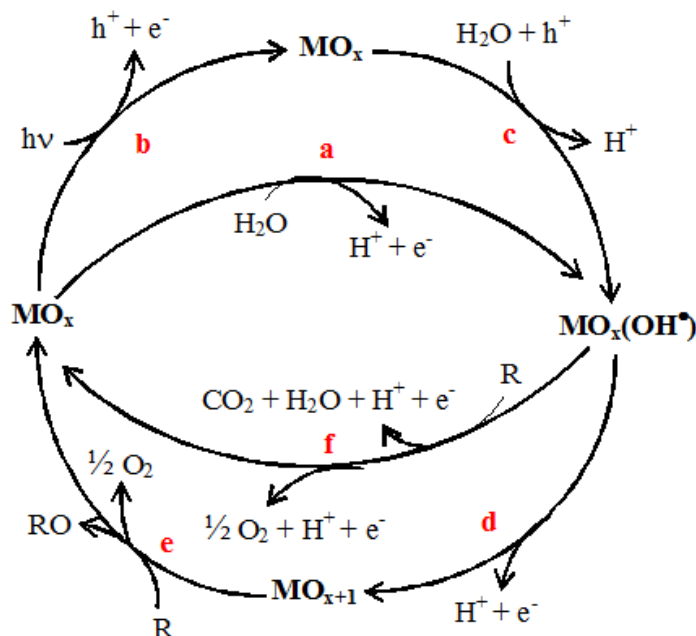
Na aplicação do tratamento eletrolítico em efluentes aquosos, o modo de degradação oxidativa pode ser dividido em eletrólise direta e eletrólise indireta. Na eletrólise direta, os poluentes são degradados por reações de transferência de cargas na superfície do eletrodo, sem o envolvimento de outras substâncias. Normalmente esta modalidade de eletrólise tem cinética lenta, tornando-se mais difícil do ponto de vista prático (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; MORAES, 2005).

Em geral, a modificação de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um agente oxidante, como por exemplo, reagente de Fenton, íons metálicos oxidados, peróxido de hidrogênio, hipoclorito, cloro, dióxido de cloro, ozônio ou oxigênio, e as reações de degradação ocorrem no seio da solução (ARSLAN–ALATON e GURSES, 2004; MENDES, 2013).

3.2 Processos de tratamento de efluentes eletroquímicos fotoassistidos

A técnica de degradação eletroquímica tem obtido grande eficiência para o tratamento de efluentes líquidos, além de ser considerado um método limpo. O tratamento eletroquímico desses poluentes se torna um processo interessante para degradar estes compostos. Além do mais, as variáveis elétricas (densidade de corrente e potencial de eletrodo) podem ser facilmente controladas, além de trabalhar em pressão e temperatura ambiente (WALSH, 2001). Vários autores tem pesquisado a degradação de compostos utilizando diferentes tipos de eletrodos e fontes de radiação. A partir destas pesquisas, mecanismos têm sido propostos, como por exemplo, na Figura 1.

Figura 1: Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos (MORAES, 2005 modificada a partir de BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).



No mecanismo fotoeletrocatalítico, o processo inicia-se com a eletrólise, ocorrendo a descarga das moléculas de água na superfície do anodo de óxido metálico, MO_x , e forma radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, conforme reação (a) da Figura 1. Paralelamente, a incidência da radiação com energia $h\nu$ sobre o revestimento do óxido, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, propiciando a separação de cargas, de acordo com a reação (b). Neste caso, h^+ representa uma lacuna que possibilita a descarga anódica da água, conforme (c). As reações (a) e (c) mostram que no processo fotoeletroquímico, a formação de radicais OH ocorre de forma aditiva, o que explica as altas velocidades de degradação de matéria orgânica. Os radicais hidroxila formados podem transformar-se em óxidos superiores (reação (d)), os quais promovem a oxidação seletiva (reação (e)) ou o poluente pode ir diretamente à CO_2 e H_2O (combustão eletroquímica), de acordo com a reação (f). A evolução do oxigênio é considerado com um processo competitivo, ocorrendo nas reações (e) e (f).

Os processos de eletroxidação e/ou fotólise podem ser utilizados para transformar antibióticos em subprodutos biodegradáveis. Essas drogas são inibidoras do crescimento de biomassa e seu tratamento é parcialmente restrito através de processos biológicos clássicos.

Outro fármaco de uso abrangente, o Diclorofenaco, é uma droga antiinflamatória encontrada em águas como um poluente. A contaminação dessa droga no ambiente ocorre devido ao lançamento de efluentes industriais diretamente da fonte de produção, disposição de esgotos domésticos, excreção do medicamento pelo homem e por animais (RICHARDSON e BOWRON, 1985). A decomposição de diclorofenaco por várias técnicas fotocatalíticas de oxidação avançadas (fotocatálise com TiO_2 , foto-Fenton, fotólise, ozonização, sonólise) foi reportada por diversos autores (RAVINA *et al.*, 2002; PACKER *et al.*, 2003; PEREZ-ESTRADA *et al.*, 2005; MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2008; NEDDO *et al.*, 2009).

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A disponibilidade de luz solar na superfície do planeta possibilita processos desenvolvidos que podem ser usados para utilizar a energia solar. Um desses processos é o fotocatalítico no qual são utilizados semicondutores em processos catalisados para a conversão de energia solar em energia química. Esforços constantes são realizados para utilizar a inesgotável energia solar para potencializar métodos de tratamento para a decomposição de poluentes orgânicos em efluentes urbanos e industriais objetivando a remediação do meio ambiente.

Ozônio e os processos oxidativos avançados (POAs) relacionados tais como, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ O_3/TiO_2 , têm servido como alternativa para o tratamento de tais compostos, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (MASTEN e DAVIES, 1994 e FREIRE *et al.*, 2000). Vários autores (KIM *et al.*, 2009; YUANG *et al.*, 2009; VOGNA *et al.*, 2004; ANDREOZZI *et al.*, 2003.a, b e GHALY *et al.*, 2001) apresentaram bons resultados de degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e outras substâncias orgânicas como fármacos e estrogênios por POA. Tais processos têm mostrado aplicações vantajosas, viáveis e bastante

eficientes para os casos em que não é efetivamente possível solucionar os problemas de tratamento de compostos orgânicos com aplicação de processos biológicos.

O interesse pelo uso de eletrodos semicondutores tem intensificado a ligação entre a eletroquímica e a química do estado sólido, criando uma conexão entre eletroquímica e a fotoquímica, o que permitiu uma melhor compreensão dos processos interfaciais (GERISCHER, 1990).

Entre os vários materiais em pesquisa, eletrodos dopados com íons metálicos têm sido utilizados para aumentar a eficiência catalítica na região visível do espectro eletromagnético. Atualmente, atenção especial tem sido dada para a degradação de contaminantes orgânicos usando processos de catálise produzindo espécies radicalares na água (MINERO *et al.*, 2005; MADHAVAN *et al.*, 2009).

Efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e consequentemente a sua poluição (degradação). O desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água para abastecimento e a possibilidade de utilizar o rio como corpo receptor dos dejetos.

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. É notório que a toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

Desde a descoberta da decomposição da água gerando íons hidroxila a partir de fotoirradiação com TiO_2 , um largo número de investigações tem sido dirigido para o efeito fotocatalítico do TiO_2 (VARGESE *et al.*, 2003).

Adicionalmente, diversos processos fotoeletroquímicos têm sido pesquisados e aplicados no tratamento e desinfecção do ar. A fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2/UV) é um dos processos oxidativos avançados utilizados, devido às suas inúmeras vantagens: maior eficiência a longo prazo, produção de resíduos com menor toxicidade e alta potencialidade de aplicação com baixo custo (WUTKE, 2006). KONDO *et al.* (2003) e PASCHOALINO (2006),

demonstraram a possibilidade de esterilização do ar através do processo da fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV .

3.4 Utilização de TiO_2 como catalisador para tratamento de efluentes

O catalisador mais empregado para o estudo e desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio, TiO_2 , na forma de anatase. Apesar de suas inúmeras vantagens, o TiO_2 apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, o que faz com que seja eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível. Para aumentar seu campo de aplicação, é possível utilizá-lo na forma de nanocompostos, associando a outros semicondutores, ou dopado com metais.

A síntese de NTTs pode ser feita por diferentes métodos, dentre os quais se destacam o molde químico, a oxidação anódica eletroquímica e o tratamento hidrotérmico. Os dopantes podem ser introduzidos através de impregnação, coprecipitação e dopagem ou processo sol-gel. A escolha da rota desempenha um papel significativo na atividade fotocatalítica, pois é possível que uma amostra dopada tenha boa absorção na região do visível, porém sem ação fotocatalítica.

Dióxido de titânio, TiO_2 , é de baixo custo, não apresenta toxicidade, é inerte e de alta eficiência. Por conseguinte, é amplamente utilizado na fotodegradação de poluentes orgânicos na água e na atmosfera (HOFFMANN, 1995). A utilização de TiO_2 na forma de filmes é preferível na indústria porque evita o dispendioso processo de recuperação das nanopartículas. A atividade fotocatalítica do filme de TiO_2 é afetada por suas características estruturais do cristal, a morfologia de superfície, área de superfície específica, cristalinidade, e porosidade, e depende muito da técnica de fabricação empregada (DURAN *et al.*, 2006). Filmes de TiO_2 com nanoestruturas de nanotubos atraiu recentemente muita atenção por causa da grande área de superfície muito específica (WU e QI, 2007). Eletrodos nanoestruturados de titânio têm várias características únicas, incluindo a grande área superficial e elevada atividade fotocatalítica.

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser classificados em dois grandes grupos (ALBERICI e JARDIM, 1997) de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Processos Oxidativos Avançados – Divisão em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Tipos de Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV
	O ₃ /OH [·]	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	-	UV/vácuo
	-	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
Heterogêneos	Elétron-fenton	Semicondutor/UV
	-	Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV

3.5 Fotocatálise heterogênea

Fotocatálise heterogênea tem sido considerada como uma eficiente técnica não somente para descoloração, mas também para a desintoxicação, para tratamento de águas residuárias (GALINDO, 2000). O processo da fotocatalise heterogênea é um dos POA com alta capacidade de produção de radicais hidroxila (OH[·]), resultado da ativação de um semicondutor, pela irradiação de luz solar ou artificial. Ocorre a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando-se um par elétron/lacuna na sua superfície (KONDO *et al.*, 2003).

Alguns semicondutores podem ser ativados por luz UV, sendo mais comum em óxidos de metais de transição; como exemplo pode-se citar dióxido de titânio, TiO₂, sendo este o mais utilizado (ALBERICI e JARDIM, 1997), sulfeto de zinco, ZnS, sulfeto de cádmio, CdS, óxido de zinco, ZnO, trióxido de tungstênio, WO₃, entre outros. Estes materiais motivaram vários trabalhos nos quais se demonstrou a ação bactericida na desinfecção do ar e da água (SANCHEZ *et al.*, 2001).

A ação da fotocatalise heterogênea, utilizando-se TiO₂/UV na desinfecção sanitária para a inativação de microrganismos, foi inicialmente utilizada em 1986 sendo logo após conduzidas

pesquisas para a desinfecção de esgotos sanitários e de águas de abastecimento (IRELAND *et al.*, 1993).

Fotocatálise heterogênea (TiO_2/UV) tem sido comercialmente aplicada em azulejos de banheiros e salas cirúrgicas, em placas de sinalização de estradas e em túneis de autoestradas, impregnados com TiO_2 e irradiados com UV natural do sol ou de lâmpadas germicidas (FUJISHIMA *et. al.* 1999).

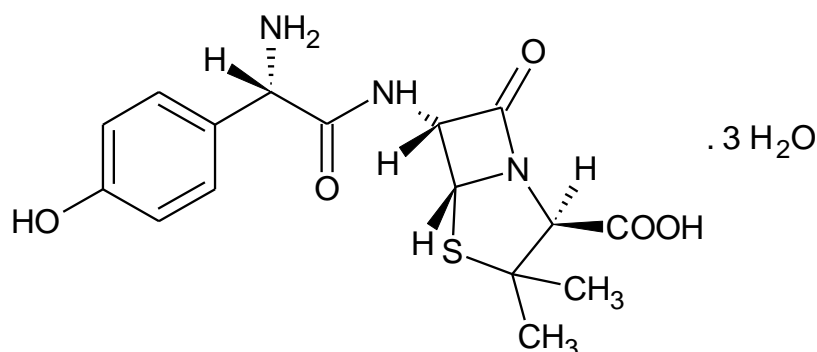
3.6 Presença de Amoxicilina em efluentes residenciais, hospitalares e industriais

Antibióticos são substâncias químicas produzidas sinteticamente ou através de microrganismos que destroem ou inibem o crescimento de outros microrganismos. Constituem a classe de fármacos considerada entre as mais problemáticas para o ambiente. Isto ocorre devido a sua baixa biodegradabilidade e efeito tóxico sobre bactérias.

A presença de amoxicilina em corpos hídricos é muito preocupante, uma vez que se trata de um antibiótico de amplo espectro de uso, podendo causar resistência a muitas espécies.

A amoxicilina é uma penicilina semisintética do tipo β -lactama que possui um espectro de atividade antibacteriana superior a de outras pinicilinas, divergindo da ampicilina apenas por apresentar um grupo hidroxila em vez de hidrogênio. Esta droga possui um anel β -lactâmico, responsável por sua atividade bactericida e juntamente a ele o anel tiazolidínico, apresentados na Figura 2. A amoxicilina é usada no tratamento de uma gama de infecções causadas por bactérias, atua em bactérias gram positivas e gram negativas, que podem manifestar-se nos pulmões (pneumonia e bronquite), nas amígdalas (amigdalite), nos seios da face (sinusite), no trato urinário e genital, na pele e nas mucosas. A amoxicilina atua destruindo as bactérias que causam essas infecções. Possui forte absorção em 195 e 228 nm (BARICCATTI *et al.*, 2008).

Figura 2: Estrutura da amoxicilina. Fonte: USP. United States Farmacopéia 31ª Edição (2008).



É ingerida por via oral na forma triidratada (KOROLKOVAS e FRANÇA, 2008). A amoxicilina possui baixa taxa metabólica, tanto para seres humanos, como para animais. Aproximadamente 87% da amoxicilina é excretada após 2 horas de ingestão oral de 500 mg (GARCIA-REIRIZ *et al.*, 2007). Em efluentes hospitalares na Alemanha medidas efetuadas indicaram a presença de concentrações de amoxicilina entre 28 e 83 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BENITO-PEÑA, 2006).

No Brasil, a amoxicilina é amplamente conhecida e utilizada, sendo que 96% das pessoas entrevistadas conhecem o antibiótico sendo vendido em grandes quantidades em drogarias, com ou sem prescrição médica (SCARCELA *et al.*, 2011).

Em diferentes amostras de águas superficiais nos Estados Unidos estudos de avaliação de concentração de amoxicilina resultaram em taxas entre 10 e 150 ng L^{-1} (CRHITIAN *et al.*, 2003), enquanto que, em estações de tratamento de efluentes na Itália detectou-se amoxicilina na concentração de 120 ng L^{-1} (ANDREOZZI *et al.*, 2004).

Testes com soluções de amoxicilina (50 ng L^{-1} - 50 mg L^{-1}) na presença de *Cyanophyta* indicaram toxicidade (NOEC = 0,78 $\mu\text{g L}^{-1}$, LOEC = 1,56 $\mu\text{g L}^{-1}$, EC₅₀ = 2,22 $\mu\text{g L}^{-1}$); onde NOEC indica a concentração onde o efeito tóxico não é observado, LOEC indica a concentração mínima indicando toxicidade e EC₅₀ indica a concentração responsável por reduzir a mobilidade de 50% da população exposta (ANDREOZZI *et al.*, 2004).

Estudos realizados (LONGHIN, 2008) avaliaram a eficiência de POA homogêneo na degradação de amostras sintéticas de amoxicilina e ampicilina, onde o Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) apresentou os melhores resultados, com uma redução de 99,62% para a amoxicilina e 97,42% para a ampicilina após 60 minutos de reação.

Rizzo *et al.* (2009), investigaram o processo de degradação e a mineralização de antibióticos presentes em água residuárias e efluentes tratados contendo concentração de amoxicilina (10 mg L^{-1}), carbamazepina (5 mg L^{-1}) e diclofenaco ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$), utilizando fotocatalise e TiO_2 , obtendo um modelo de cinética de pseudo primeira ordem.

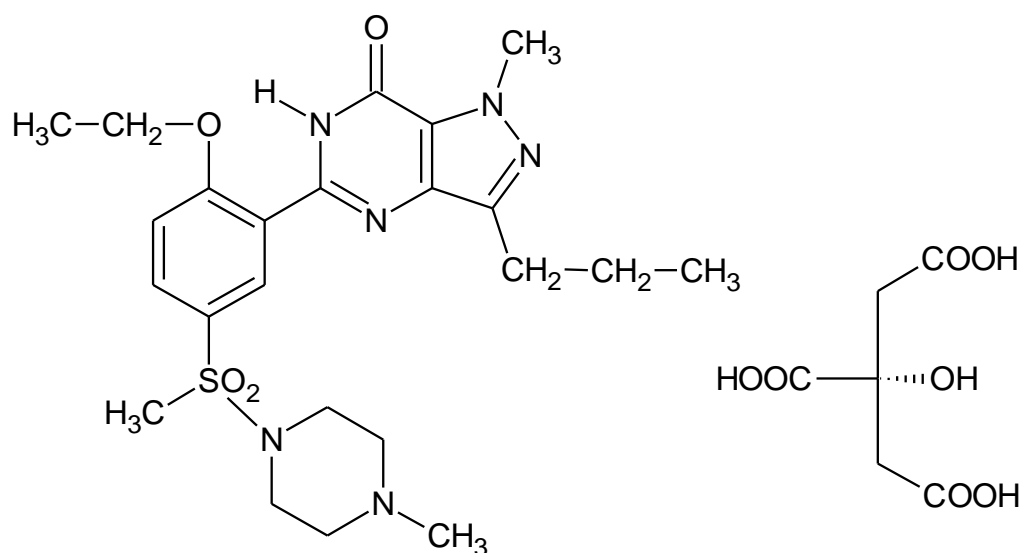
3.7 Citrato de Silfenafil (Viagra®)

Comprimidos de Viagra, contendo o citrato de sildenafil são comercializados revestidos de cor azul. O citrato de sildenafil (C.S.) é um moderno agente terapêutico para a disfunção erétil, ativo por via oral. Cada comprimido contém 25 mg, 50 mg ou 100 mg, em embalagens contendo 1, 2, 4 ou 8 comprimidos. Os excipientes constituintes em cada comprimido são: celulose microcristalina, fosfato de cálcio dibásico anidro, croscarmelose sódica, estearato de magnésio, Opadry® Azul (hipromelose, lactose, triacetina, índigo carmim alumínio laca e dióxido de titânio) e Opadry® Transparente (hipromelose e triacetina), de acordo com a bula do medicamento do fabricante Pfizer.

A origem do Viagra, Citrato de Sildenafil, é curiosa, pois pesquisadores sempre tentaram alcançar soluções em relação a um assunto tabu: a impotência. Por fim, encontraram a resposta numa droga que estava a ser desenvolvida para determinados problemas cardíacos.

O citrato de sildenafil, chamado quimicamente de citrato de 1-[[3-(6,7-diidro-1-metil-7-oxo-3-propil-1-H-pirazol-[4,3-d]pirimidin-5-il)-4-etóxfenil]sulfonil]-4-metilpiperazina, é o princípio ativo do Viagra®, medicamento pioneiro no tratamento da disfunção erétil, lançado no mercado pela Pfizer em 1998 (DINESH *et al.*, 2002; ABOUL-ENEIN *et al.*, 2003; WEINERT *et al.*, 2008; SAISHO *et al.*, 2001). A fórmula estrutural do citrato de sildenafil pode ser observada na Figura 3.

Figura 3: Fórmula estrutural do citrato de sildenafil (HARTMANN *et al.*, 1998).



O Viagra é um medicamento administrado por via oral para inibir a impotência masculina. Tendo sido o primeiro a obter elevada aceitação pelos pacientes, alcançando seis milhões de prescrições no primeiro semestre após sua introdução no mercado, sendo até hoje um dos mais vendidos em todo o mundo, gerando bilhões de reais em lucro (WEINERT *et al.*, 2008; ALANAC, 2013). Estas estatísticas estão constantemente aumentando devido à alta taxa de sucesso do medicamento. O Viagra funciona simplesmente aumentando o fluxo sanguíneo para o pênis. O mecanismo de ação do Viagra é natural, sendo que o fármaco não é um afrodisíaco e funciona apenas quando o usuário encontra-se sexualmente excitado. Pode ser tomado uma vez por dia com uma dosagem apropriada e prescrita por um médico.

Após administração oral ou intravenosa, o sildenafil é excretado sob a forma de metabólitos, predominantemente nas fezes (aproximadamente 80% da dose oral administrada) e em menor quantidade na urina, aproximadamente 13% da dose oral administrada (BOOLELL, *et al.*, 1996).

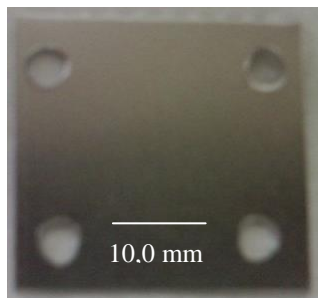
O sildenafil é eliminado predominantemente através do metabolismo hepático (principalmente via citocromo P450 3A4), e é convertido a um metabólito ativo com propriedades semelhantes ao sildenafil inalterado (STEERS W.D. 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo das amostras metálicas de titânio para anodização

Com o intuito de preparar eletrodos nanoestruturados com dióxido de titânio, TiO_2 , amostras de titânio na forma de placas metálicas apresentando 30 mm de largura, 30 mm de comprimento e 0,61 mm de espessura (Figura 4) foram inicialmente submetidas a processo de abrasão. Tais processos foram iniciados com lixa de granulometria 180 *mesh*, seguidos por lixas de granulometrias 380, 500, 800, 1200, 1500 e 1600 *meshes*, sempre em corrente de água. As placas foram perfuradas nas quatro extremidades para posterior fixação no reator fotoeletroquímico, com diâmetro de 4,0 mm em cada uma das extremidades, antes de sofrerem processo de lixamento e/ou ataque químico.

Figura 4: Foto de uma amostra de titânio preparada para ser anodizada.

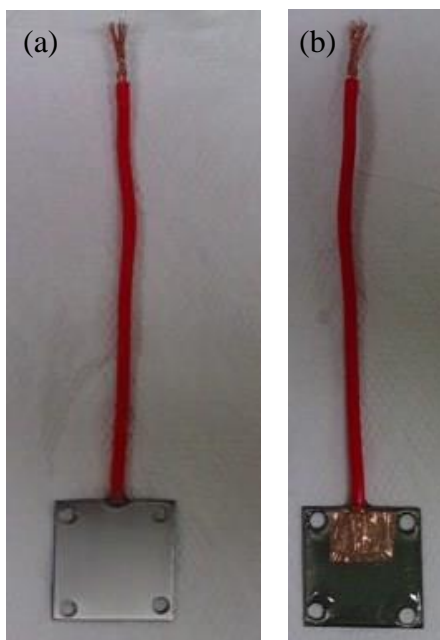


Fios metálicos de cobre de 2,5 mm de diâmetro e 100,0 mm de comprimento tiveram uma de suas extremidades previamente afiladas e conectadas em uma das extremidades das placas de titânio previamente tratadas, por meio de uma fita adesiva de cobre metálico. Tais extremidades das placas de titânio onde os fios de cobre foram fixados foram completamente cobertas em toda a sua superfície por uma fina camada de cola à base epóxi de secagem rápida. Os eletrodos de titânio montados foram colocados em repouso por oito horas.

Posteriormente, os eletrodos foram submetidos à sonicação por dez minutos imersos em álcool isopropílico PA seguido de sonicação por mais dez minutos imersos em água deionizada. Após, foram secos em corrente de nitrogênio gasoso seco e acondicionados apropriadamente. Na Figura 5 apresentam-se as fotos da frente e do verso de uma amostra de titânio preparada para ser anodizada.

Concomitantemente, amostras de placas de titânio de características idênticas as anteriores, foram submetidas a tratamento em uma célula de polipropileno por imersão em uma solução, constituída de ácido fluorídrico (HF) concentrado, ácido nítrico (HNO_3) concentrado, e água deionizada, na proporção de 1:3:6, respectivamente, à temperatura de 25 °C, com agitação manual, por dois minutos. A seguir, foram lavadas com água deionizada e, submetidas à sonicação por dez minutos imersos também em álcool isopropílico e em seguida, sonicados por mais dez minutos imersos em água deionizada. Após, foram secas em corrente de nitrogênio (seco) gasoso e então acondicionadas apropriadamente.

Figura 5: Foto de uma amostra de titânio preparada para ser anodizada: (a) frente e (b) verso.



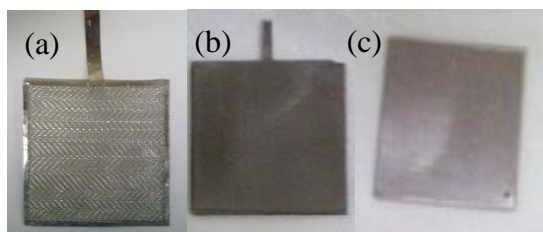
4.2 Processo de anodização de amostras de titânio objetivando a obtenção de eletrodos de titânio nanoestruturados com TiO_2

Os ensaios de anodização de placas de titânio (Ti) foram realizadas em uma célula eletrolítica de polipropileno, contendo solução aquosa de ácido fluorídrico 0,3% V/V, como solução eletrolítica, catodos de platina (Pt) de 40,0 mm de comprimento e 40,0 mm de largura e cátodos de níquel (Ni), ADE e/ou aço inoxidável 304 e 316L com as mesmas dimensões do eletrodo de Pt (Figura 6) e um anodo de titânio previamente preparado, acoplados a um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT30 2 N da Autolab, conectado a um laptop Dell por intermédio de um interfaceador GPES, ilustrados na Figura 7.

Para avaliar estatisticamente a influência dos parâmetros que afetaram significativamente as características de comprimento e formato dos nanotubos de TiO_2 montamos uma planilha contendo dados que demonstraram os Efeitos Principais e os Secundários na Interação entre estes Parâmetros (Tabela 2). Gráficos de Interação dos Efeitos Principais e Secundários entre os Parâmetros também foram elaborados (Figuras 34 e 35).

A análise dos resultados de um dado experimento descreve o comportamento das variáveis de controle, a relação entre elas e possibilita-se estimar os efeitos produzidos nas respostas observadas. (REY, 1993). Para esta análise foi utilizado o software Minitab 17 (Minitab Inc.).

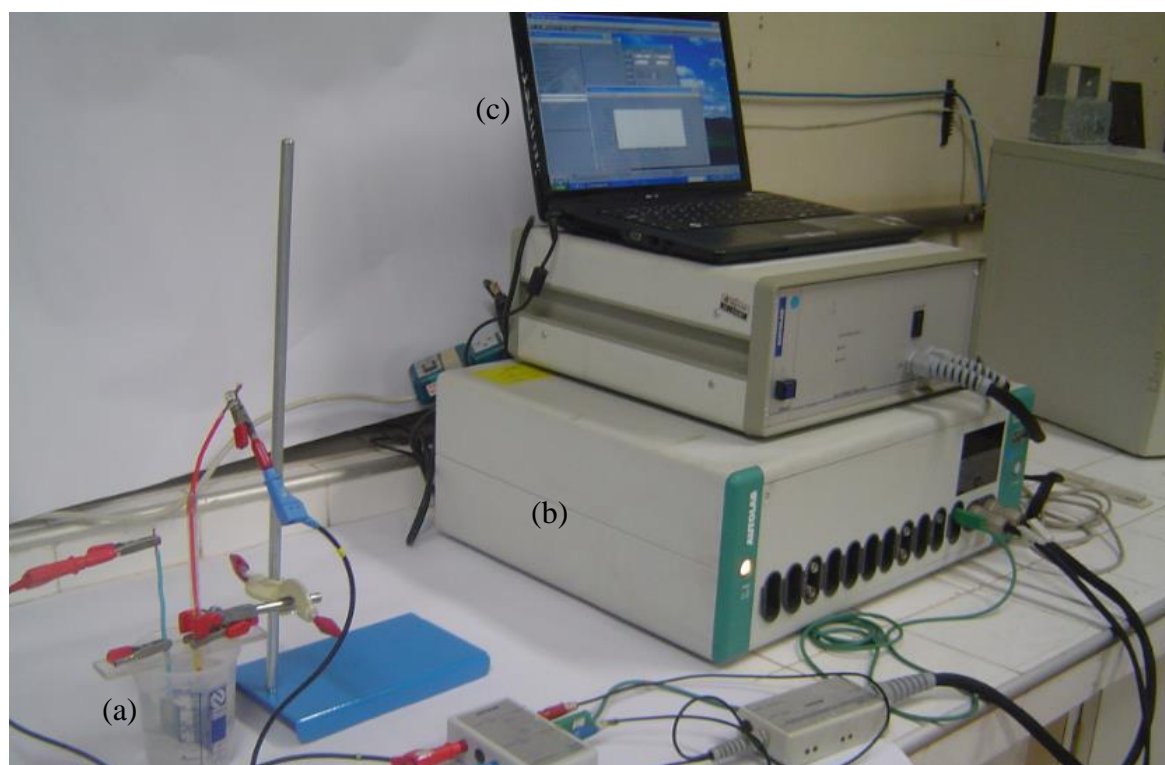
Figura 6: Foto dos contra-eletrodos: (a) platina em tela, (b) aço-inoxidável 316L e (c) níquel.



Foram realizados ensaios de anodização, com e sem agitação, distâncias de anodo-catodo de 5,0, 10,0 e 25,0 mm, e, crescimento de nanotubos de TiO_2 em apenas uma face do eletrodo e

também nas duas faces do eletrodo. Neste último caso, foram empregados dois eletrodos de Pt, dois eletrodos de ADE, dois eletrodos de Ni e dois de aço inox 304 e 316L um em cada face do eletrodo de titânio. Nos ensaios com agitação foi empregado um agitador magnético em 750 rpm.

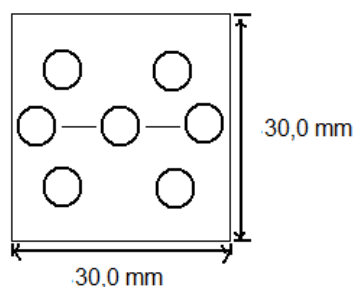
Figura 7: Foto do aparato experimental dos ensaios de anodização dos eletrodos de titânio, Ti: (a) célula eletrolítica de polipropileno; (b) potenciostato/galvanostato; (c) laptop Dell.



As anodizações foram realizadas em potencial constante de 20,0 V, com uma rampa de 2 V min⁻¹; os tempos variaram entre 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 360 minutos. As variações de tensão e de corrente foram monitoradas através do programa GPES. Então, os eletrodos de titânio anodizados foram tratados por sonicação imersos em água destilada por dez minutos, após foram secos em corrente de nitrogênio gasoso e analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução INSPECT F50.

As análises de microscopia eletrônica foram efetuadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo EVO MA15, Zeiss, no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais - DEMM na Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP e também no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS de Campinas em equipamento INSPECT F50. A análise de micrografia de cada eletrodo foi executada em locais pré-determinados de cada um dos eletrodos de TiO_2 de acordo com a disposição ilustrada na Figura 8. A análise da micrografia dos eletrodos após anodização permite observar o desenvolvimento de nanotubos por toda a área superficial dos eletrodos de Ti. O preparo das amostras e os ensaios de anodização foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da FEM, coordenado pelo Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli.

Figura 8: Representação de um eletrodo de Ti nanoestruturado com TiO_2 apresentando regiões de cada um dos eletrodos que foram submetidas à varredura por microscopia eletrônica de alta resolução.

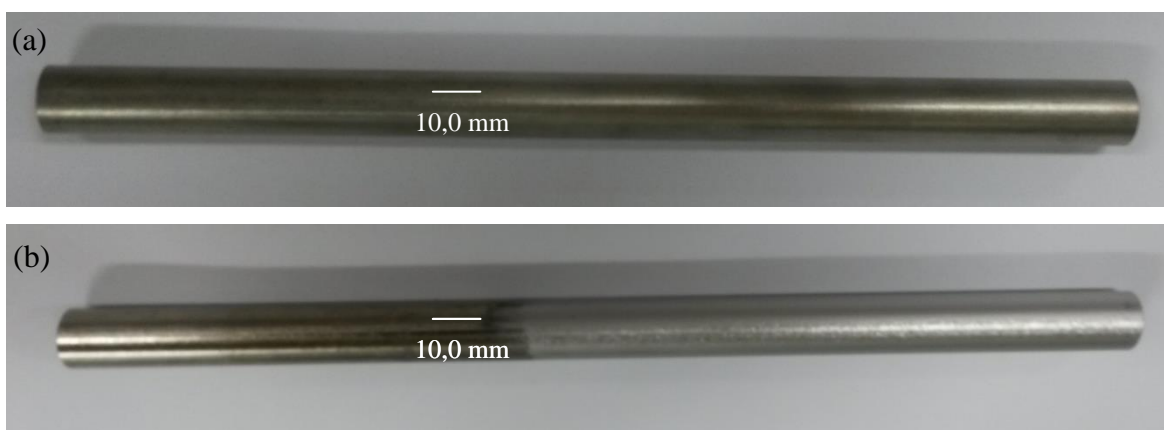


4.2.1 Preparo das amostras tubulares de titânio metálico para anodização

Amostras de titânio com geometria tubular apresentando comprimento de 223,0 mm, diâmetro externo de 12,2 mm, diâmetro interno de 11,2 mm e espessura de parede de 0,5 mm, (Figura 9) também submetidas a tratamento para o pré-preparo da superfície. O tratamento ocorreu em uma célula de polipropileno através da imersão do eletrodo em uma solução constituída de ácido fluorídrico concentrado, ácido nítrico concentrado e água deionizada, na

proporção de 1:3:6, respectivamente, à temperatura de 25 °C, com agitação manual, por dois minutos. A seguir, foram lavadas com água deionizada e submetidas à sonicação por dez minutos imersos em álcool isopropílico P.A., e, em seguida, à sonicação por mais dez minutos imersos em água deionizada. Após, foram secos em corrente de nitrogênio gasoso e apropriadamente acondicionados.

Figura 9: Foto das amostras tubulares de Ti: (a) sem pré-tratamento de superfície; (b) com pré-tratamento de superfície na metade direita.



4.2.2 Processo de anodização de amostras tubulares de Ti objetivando a obtenção de eletrodos tubulares de TiO₂ nanoestruturados

Os procedimentos de anodização das amostras tubulares de titânio foram realizados em recipiente de polipropileno, contendo solução aquosa de ácido fluorídrico 0,3% (V/V) como solução eletrolítica, catodo tubular de níquel com 120,0 mm de comprimento, 31,5 mm de diâmetro interno, 32,2 mm de diâmetro externo, e um anodo tubular de Ti previamente preparado, acoplados a um potenciostato Autolab PGSTAT302N. O anodo de Ti foi alocado concêntricamente ao catodo de Ni. Os tubos foram fixados em uma base de teflon de forma que o anodo e o catodo se mantivessem uniformemente distanciados.

Foram realizados ensaios de anodização nas seguintes condições:

- sem agitação;
- distância entre ânodo e cátodo de 10,0 mm;
- tempos: 60 e 120 minutos;
- crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície externa do eletrodo de Ti.

Posteriormente, os eletrodos foram secos em corrente de nitrogênio gasoso. As análises de microscopia eletrônica foram realizadas em lâminas cortadas do eletrodo tubular. A Figura 10 apresenta um eletrodo tubular de Ti parcialmente anodizado.

Em função dos resultados observados nas análises de microscopia, os eletrodos tubulares de Ti nanoestruturados foram imersos em etanol P.A. no qual permaneceram por 24 horas em repouso. Após, foram secos em corrente de nitrogênio seco e analisados novamente através de microscopia eletrônica.

Figura 10: Foto do eletrodo tubular de Ti nanoestruturado. A região anodizada contendo os nanotubos encontra-se na metade direita.



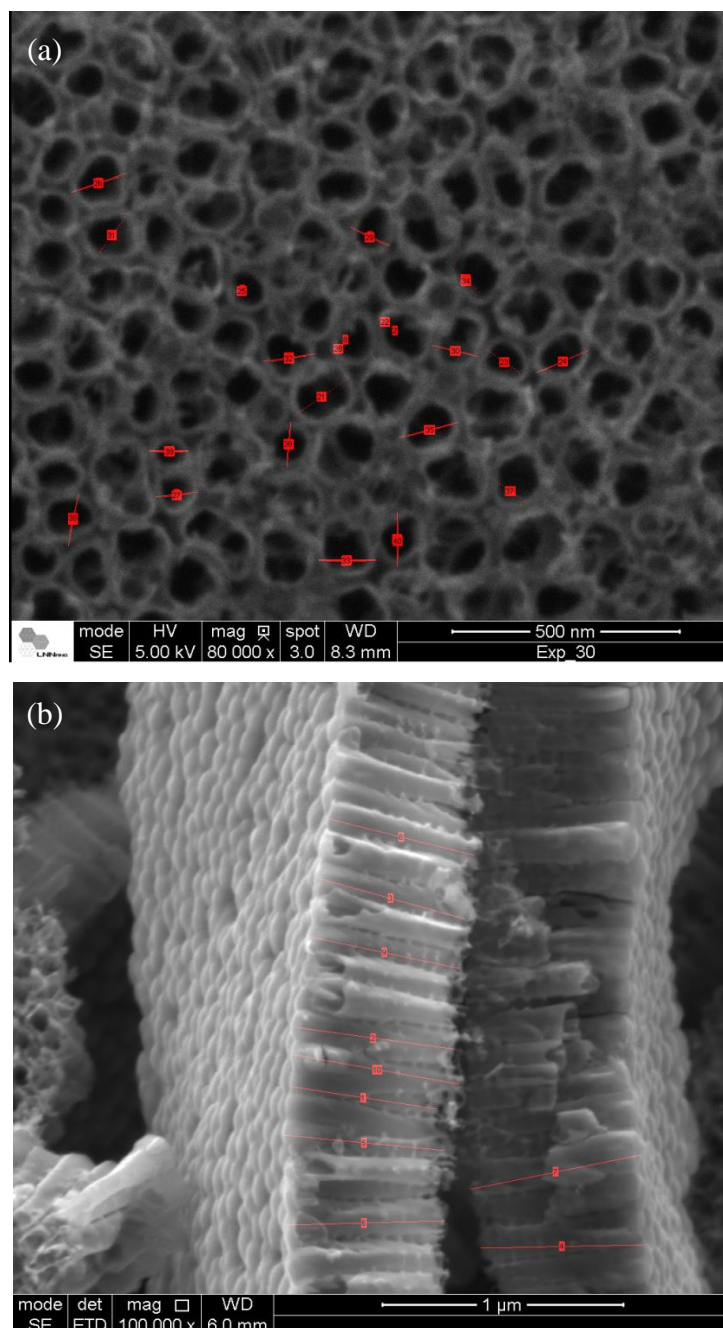
4.2.3 Cristalização dos nanotubos de TiO_2 objetivando a formação de TiO_2 na fase Anatase

Para cristalização dos eletrodos planos nanoestruturados de TiO_2 , estes foram fixados em uma base de material refratário e aquecidos em uma mufla EDG 3P-S sob atmosfera de ar, sob um gradiente de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $350\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Após, seguiu-se de uma rampa de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até $450\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se nesta temperatura por 150 minutos.

As amostras foram resfriadas lentamente dentro da mufla sob atmosfera de ar e em seguida submetidas à análise de DRX (difratometria de raios-X) em um equipamento Panalytical X'PERT PRO Detector Pixcel (Difratômetro de Raios – X), locado no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, sob coordenação do Prof. Dr. Rubens Caram, do DEMA/FEM/UNICAMP.

Para a determinação das dimensões dos nanotubos obtidos nos eletrodos planos e nos eletrodos tubulares, as micrografias foram analisadas através do *software* Scion Image (versão Alpha 4.0.3.2, Scion Corporation). Foram realizadas 20 medidas do diâmetro externo, 20 do diâmetro interno, e 10 do comprimento dos nanotubos em cada micrografia (Figura 11), a partir das quais foi calculada a média e o desvio padrão. Os gráficos foram gerados através do aplicativo OriginPro 8 (OriginLab).

Figura 11: Micrografias apresentando dimensões de diâmetros internos e externos (as marcações dos diâmetros externos estão sobrepostas a aqueles dos diâmetros internos que não estão visíveis) em vermelho (Figura a) e comprimento dos nanotubos (Figura b).



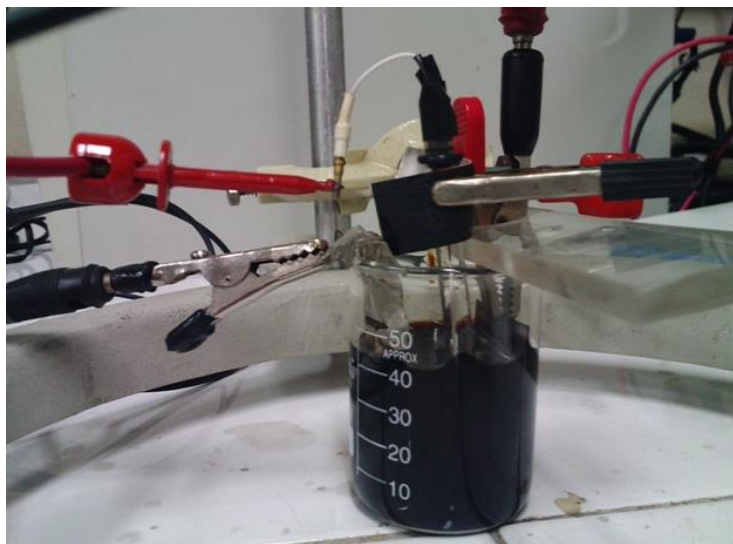
4.2.4 Dopagem das amostras cristalizadas de TiO_2 com Rutênio, Ru, empregando método amperométrico

Posteriormente às análises de DRX, alguns dos eletrodos de titânio nanoestruturados com TiO_2 cristalizados sofreram dopagem com rutênio. A solução eletrolítica utilizada na dopagem apresentou concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de rutênio III, RuCl_3 , em uma solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Esta solução foi preparada imediatamente antes do uso e desaerada em corrente de nitrogênio seco gasoso por vinte minutos.

Empregou-se um contra-eletródo de platina, e, como referência, um eletrodo de prata/cloreto de prata, Ag/AgCl .

Foi utilizada uma célula eletrolítica de vidro e um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 2 N da Autolab. Aplicou-se um potencial constante de 166 mV durante trinta minutos, conforme montagem experimental mostrada na Figura 12.

Figura 12: Foto da célula de vidro utilizada nos ensaios de dopagem com rutênio de amostras de eletrodos nanoestruturados de dióxido de titânio.



Os eletrodos de titânio nanoestruturados com TiO₂ dopados com rutênio, foram encaminhados para análise de microscopia eletrônica por WDS (*Wavelength Dispersion Scanning* - Análise por Dispersão de Comprimento de Onda).

4.2.5 Montagem de reator fotoeletrocatalítico em fluxo para degradação do fármaco amoxicilina

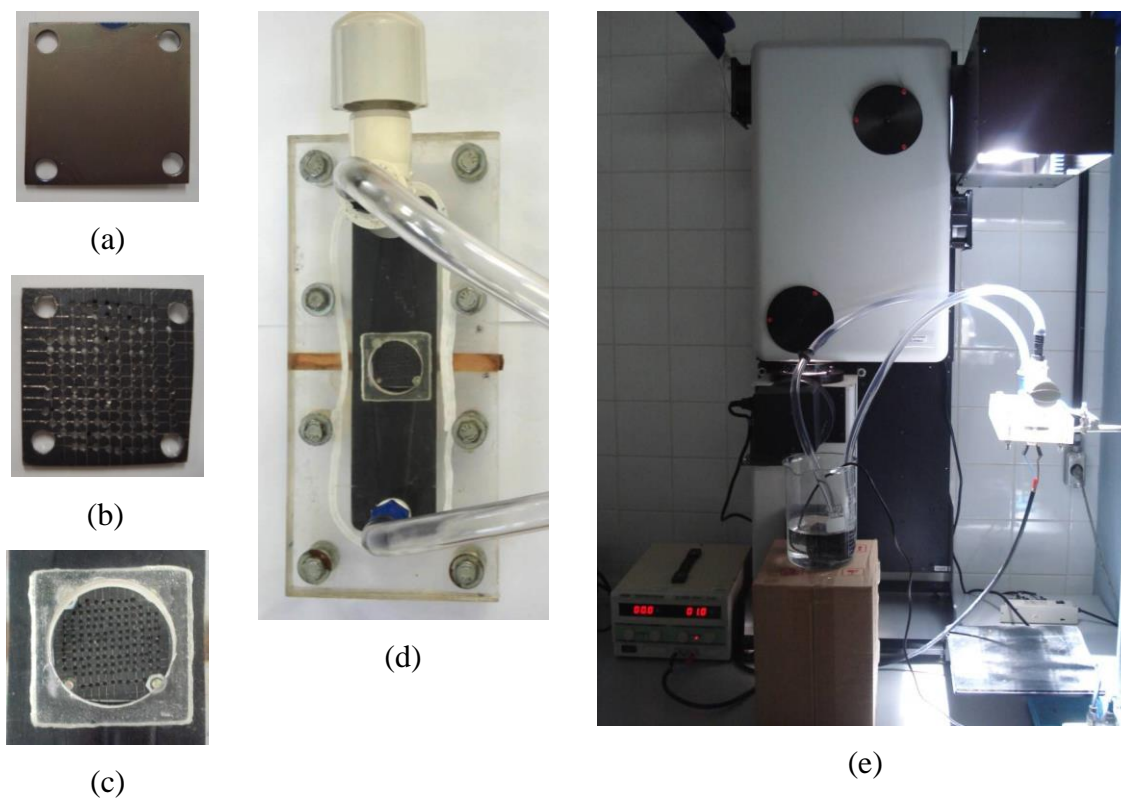
Nesta etapa do trabalho, foi construído um reator fotoeletrocatalítico (Figura 13) constituído pelos eletrodos que apresentaram maior crescimento dos nanotubos (Tabela 2), a saber, os anodizados utilizando platina como contra-eletrodo, velocidade de agitação de 700 rpm, distância anodo-catodo de 10,0 mm.

Tabela 2: Características morfológicas de nanotubos de TiO₂.

Comprimento nanotubos de TiO ₂ (nm)	Diâmetro externo médio dos nanotubos de TiO ₂ (nm)	Diâmetro interno médio dos nanotubos de TiO ₂ (nm)	Espessura média das paredes dos nanotubos de TiO ₂ (nm)
150 - 600	111,0 ± 10,7	74,5 ± 8,9	18,2 ± 5,2

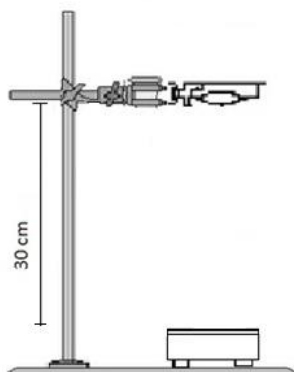
O reator foi irradiado por: luz solar artificial (simulador solar SCIENCETECH 1,6KW); e lâmpada de vapor de mercúrio (V.M.) de alta pressão (Avant[®], 250W) sem o bulbo (Figura 14), e operado em regime de batelada com recirculação. Possui volume interno de 22,0 cm³. Foram testadas diferentes densidades de corrente de eletrólise sob vazão e potência de irradiação constante, e monitorou-se a degradação da amoxicilina através de medidas de Carbono Orgânico Total (Analisador Shimadzu TOC 5000 APC) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC Shimadzu Série 10). Para a realização das análises dos parâmetros propostos, foram utilizados reagentes em grau analítico, aplicando-se metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e/ou da HACH Company já validadas e aprovadas.

Figura 13: (a) Eletrodo nanoestruturado de titânio; (b) Tela de ADE; (c) Detalhe da janela de quartzo. (d) Reator fotoeletrocatalítico; (e) Montagem experimental e Reator fotoeletrocatalítico sob iluminação do simulador solar.



Em todos os experimentos, para ambos os fármacos testados, os eletrodos foram polarizados através de fonte de corrente contínua Instrutherm FA-20/30 e a recirculação da solução no sistema foi obtida por meio de uma bomba hidráulica de submersão para baixas vazões.

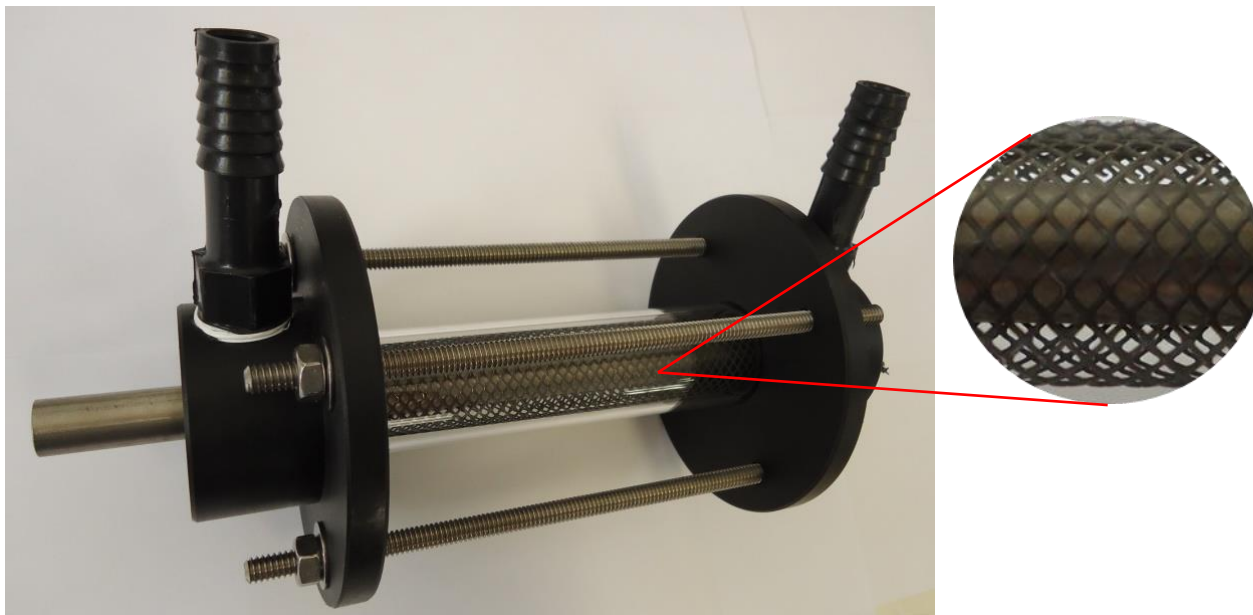
Figura 14: Diagrama esquemático do reator fotoeletrocatalítico irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão.



4.2.6 Montagem do reator tubular nanoestruturado com nanotubos de TiO_2

O reator tubular é constituído externamente por um tubo de quartzo 99,99% de pureza, com 120,0 mm de comprimento, 32,0 mm de diâmetro externo e 28,0 mm de diâmetro interno; um catodo cilíndrico de Ni em tela, revestido por dióxido de Rutênio, apresentando 120,0 mm de comprimento, 26,0 mm de diâmetro externo e 25,0 mm de diâmetro interno. O reator é fechado através de duas tampas de polipropileno irradiado. As entradas e saídas do líquido estão localizadas nas próprias tampas, assim como os contatos elétricos, radialmente e axialmente dispostos, respectivamente. As tampas são unidas por parafusos de aço inoxidável. A Figura 15 apresenta o reator montado.

Figura 15: Foto do reator tubular construído para os experimentos de degradação de citrato de sildenafil. À direita: detalhe dos eletrodos.



4.2.7 Ensaios de Fotocorrente

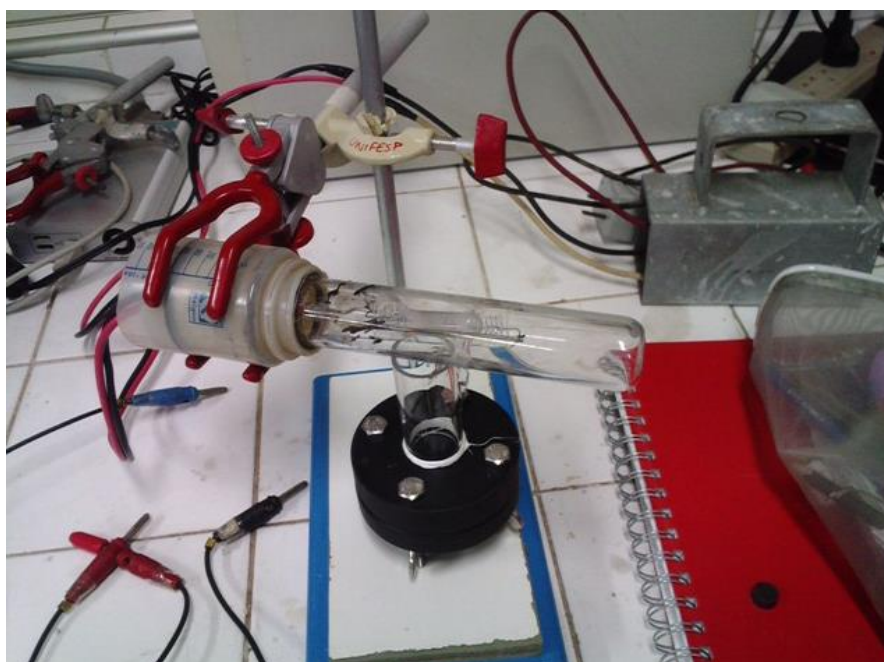
Com o intuito de verificar a fotoatividade dos eletrodos de TiO_2 confeccionados e tratados termicamente foram realizadas medidas de fotocorrente em superfície de nanotubos contendo dois comprimentos de nanotubos distintos: 120 e 320 nm. O sistema pode ser observado na Figura 16.

A fotoatividade dos óxidos tratados termicamente foi mensurada por ensaios voltamétricos utilizando-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4) eletrodo de referência de Ag/AgCl , contra-eletrodo de platina, em uma faixa de potencial de $-0,25$ a $1,7 \text{ V vs. Ag}/\text{AgCl}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os ensaios foram realizados com o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 30, acoplado a um computador. Os testes foram realizados na presença e ausência de radiação UV, fazendo-se uso de uma lâmpada de vapor de mercúrio de

alta pressão de 80 W sem o bulbo. Estes ensaios foram realizados em uma célula de compartimento único, feita de vidro e polipropileno irradiado.

As medidas de fotocorrente foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da FEM em Campinas, sob orientação da Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues.

Figura 16: Aparato experimental dos ensaios para medida de fotocorrente de eletrodos nanoestruturados com TiO_2 em uma célula eletrolítica de vidro e polipropileno irradiado.



4.2.8 Procedimentos para os ensaios com o fármaco Amoxicilina

Soluções de Amoxicilina de concentrações $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram preparadas a partir da dissolução do pó contido nos comprimido adquiridos comercialmente em água deionizada.

Foram realizados experimentos de fotocatalise, eletrólise e fotoeletrocatalise nas condições descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições experimentais nos processos de degradação do fármaco amoxicilina.

Condições dos experimentos	Tipo de tratamento	[amoxicilina] (mg L ⁻¹)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	Densidade de corrente (J) (mA cm ⁻²)	Tensão (V _a) (volts)	Volume tratado (V _t) (L)	Vazão (Q) (L h ⁻¹)	Potência de irradiação (I) (Vis. 400–780 nm) (μW cm ⁻²)	Potência de irradiação (I) (U.V. 200–400 nm) (μW cm ⁻²)
1	Fotoeletrocatalise (simulador solar)	500	0,2	0	1,0	1,0	400	90	180
2	Eletrólise	100	0,2	33	12,3	1,0	400	----	----
3	Fotoeletrocatalise (simulador solar)	100	0,2	33	8,5	1,0	400	90	180
4	Fotoeletrocatalise (lâmpada V.M.)	100	0,2	33	5,7	1,0	400	20,8	750
5	Fotoeletrocatalise (lâmpada V.M.)	100	0,2	66	7,8	1,0	400	20,8	750

Onde: J é a densidade de corrente aplicada, V é a tensão elétrica; V_t é o volume da solução tratada sob recirculação, Q é a vazão de recirculação, I é intensidade da irradiação medida entre 200 e 400 nm (UV) ou 400 a 780 nm (VIS) através do radiômetro Solar Light PMA 2200.

4.2.9 Procedimentos para os ensaios de degradação com o fármaco Citrato de Sildenafil

Buscando avaliar a capacidade fotoeletroxidativa do sistema fotoeletroassistido contendo eletrodos nanoestruturados de TiO₂ para degradar o fármaco Citrato de Sildenafil, princípio ativo do Viagra[®], soluções apresentando duas concentrações distintas foram preparadas.

Comprimidos contendo o fármaco citrato de sildenafil foram adquiridos em uma farmácia. Os comprimidos foram pesados em balança analítica Shimadzu AUY 220, apresentando diferentes massas, dos quais 50,0 mg são do princípio ativo segundo o fabricante Pfizer.

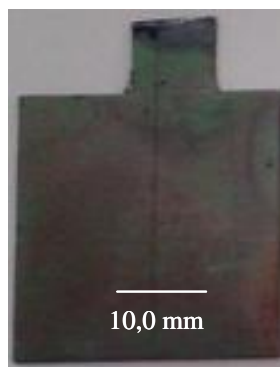
Os comprimidos foram dissolvidos em etanol/água destilada a 20% V/V (pH igual a 5,94), submetidos à sonicação por dez minutos e sonificados novamente por mais dez minutos. A

seguir foram diluídos com etanol à 96% P.A./água destilada a 20% V/V, à 25,5 °C seguindo-se por agitação manual para homogeneização. O pH da solução após a dissolução foi de 5,78 a uma temperatura final de 27,6 °C. Após, preparou-se uma solução com concentração de 10,0 mg L⁻¹ em relação ao fármaco em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. Soluções contendo 5 mg L⁻¹ do fármaco também foram preparadas em sulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹.

Volumes equivalentes a 160,00 mL das soluções previamente preparadas foram transferidos para a camisa de vidro refrigerada (por meio de um banho de água/gelo com auxílio de uma bomba hidráulica de submersão para baixas vazões). Testes sem refrigeração também foram realizados. Além da camisa, o sistema também é composto por um ânodo e um cátodo. Utilizou-se anodo de TiO₂ de 30,0x30,0x6,1 mm previamente cristalizado (Figura 17) obtido previamente através das seguintes condições:

- anodização a potencial constante de 20 V, com rampa de 2 V min⁻¹, durante duas horas utilizando-se um contra-eletródo ADE 70% TiO₂/30% RuO₂;
- velocidade de agitação 700 rpm;
- distância anodo-catodo 5,0 mm;
- cristalização em uma mufla, sob atmosfera de ar, e aquecido sob um gradiente de 2 °C min⁻¹, até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, após, seguiu-se de uma rampa de 2 °C min⁻¹, até 450 °C, mantendo-se nesta temperatura por 150 minutos;
- altura dos nanotubos 589±23 nm, diâmetro externo médio dos nanotubos de 114±18 nm, diâmetro interno médio dos nanotubos de 81±15 nm e espessura média da parede dos nanotubos de 18±4 nm.

Figura 17: Foto do eletrodo nanoestruturado de TiO_2 obtido em HF 0,3% V/V, catodos ADE com 40,0 x 40,0 mm e anodo de titânio previamente preparado, acoplados a um potenciostato PGSTAT30 2 N.



O anodo nanoestruturado constituído de TiO_2 foi conectado a um fio de cobre metálico de 2,5 mm de diâmetro e 200,0 mm de comprimento por meio de uma fita adesiva de cobre. O fio foi transpassado através do interior de um tubo de vidro de 120,0 mm, recurvado 20,0 mm em um ângulo de 90°. O eletrodo foi fixado junto ao tubo de vidro e vedado com cola à base epóxi junto com a extremidade da placa de titânio onde o fio de cobre foi fixado. O eletrodo foi mantido em repouso por oito horas.

Utilizou-se um catodo de platina com 45,0x45,0x7,0 mm (Figura 18) e/ou níquel, sendo ambos, catodo e anodo conectados à fonte de corrente contínua Instrutherm FA-20/30 e distantes entre si por 4,0 mm.

O sistema operou em batelada sob agitação de 100 rpm, utilizando-se um agitador magnético. Experimentos sem agitação foram concomitantemente realizados. A temperatura do reator foi constantemente monitorada a partir de um sensor de temperatura. Foi aplicado um potencial externo constante de 1,5 volts e também foram realizados testes sem a aplicação de um potencial externo. Para a ativação dos nanotubos utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250W marca Avant[®] sem o bulbo e um simulador solar SCIENCETECH 1,6KW (Figura 19). Testes sem irradiação de luz também foram realizados. Foram medidas as

potências da lâmpada de vapor de mercúrio e do simulador solar.

Figura 18: Foto do eletrodo de platina em tela utilizado como catodo nos experimentos de degradação do citrato de sildenafil.



Nos testes executados utilizando-se lâmpada de alta pressão, foram utilizados os seguintes valores de irradiâncias:

- a) Lâmpada alocada a 5,0 mm de altura em relação ao catodo: 13 W/m² no UV e 300 W/m² no visível.
- b) Lâmpada alocada a 150 mm de altura em relação ao catodo: 6,4 W/m² no UV e 16 W/m² no visível.

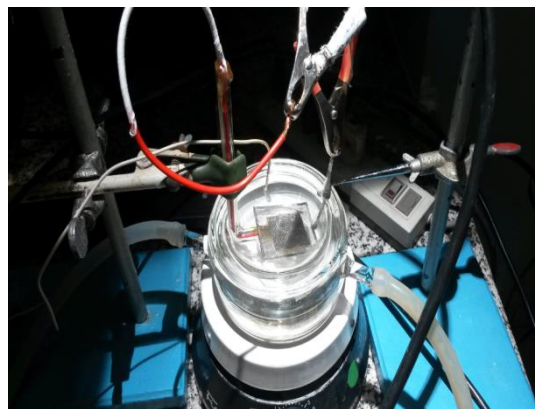
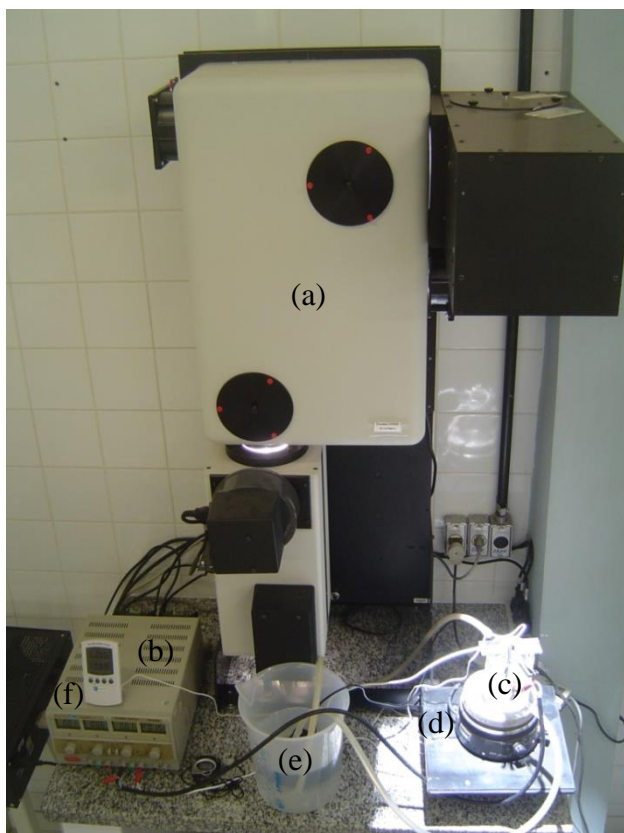
Nos testes executados utilizando-se o simulador solar, foram utilizados os seguintes

valores de irradiâncias:

- a) $0,175 \text{ W/m}^2$ no UV e 75 W/m^2 no visível, na altura padrão do equipamento.

As medidas de irradiância foram realizadas entre 200 e 400 nm (UV) ou 400 a 780 nm (VIS) através do Radiômetro Solar Light PMA 2200.

Figura 19: Foto do Aparato experimental dos ensaios fotoeletroassistidos para degradação do composto citrato de sildenafil: (a) simulador solar; (b) fonte de corrente contínua; (c) camisa de vidro refrigerada com água; (d) agitador magnético; (e) bequer contendo bomba hidráulica, (f) sensor medidor de temperatura.



Ao longo dos experimentos, acompanhou-se a eficiência dos processos de degradação do fármaco citrato de sildenafil através de medidas de absorvância, utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS UV-1650PC da Shimadzu. Foram realizadas varreduras de 190 a 800 nm objetivando-se fazer leituras comparativas de absorbância.

Análises de Demanda Química de Oxigênio foram realizadas nas amostras coletadas durante o tratamento. As análises foram realizadas utilizando-se um sistema de digestão em refluxo fechado utilizando-se o espectrofotômetro DR 3900 e digestor DRB 300 da Hach Company, método 8000. Estas análises foram realizadas nas amostras coletadas durante o tratamento.

Os eletrodos foram imersos na solução paralelamente e perpendicularmente em relação à fonte de radiação. Nos processos de degradação assistidos pela lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, esta foi disposta a uma distância de 5,0, 150,0 e 300,0 mm entre esta e os eletrodos, Figuras 14 e 20, respectivamente.

Após o sistema ter sido otimizado para os processos de tratamento de fotodegradação do fármaco citratado de sildenafil, amostras foram realizadas medidas para a dosagem de Carbono Orgânico Total.

Figura 20: Fotos do arranjo experimental utilizado para a degradação do citrato de sildenafil, mostrando a lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo, a camisa de refrigeração de vidro, o anodo nanoestruturado de TiO_2 e o catodo de platina em tela.



(a) Lâmpada desligada.

(b) Lâmpada em aquecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eletrodos nanotubulares de TiO_2 depositados sobre substrato de Ti tem sido aplicados para muitas finalidades diferentes (COSTA, 2009; SANTOS, 2014) em função da grande área superficial que os nanotubos proporcionam. Fotocatalisadores de TiO_2 apresentam área superficial que podem alcançar $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que nanotubos de TiO_2 apresentam área superficial que chegam a alcançar até $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (COSTA, 2009).

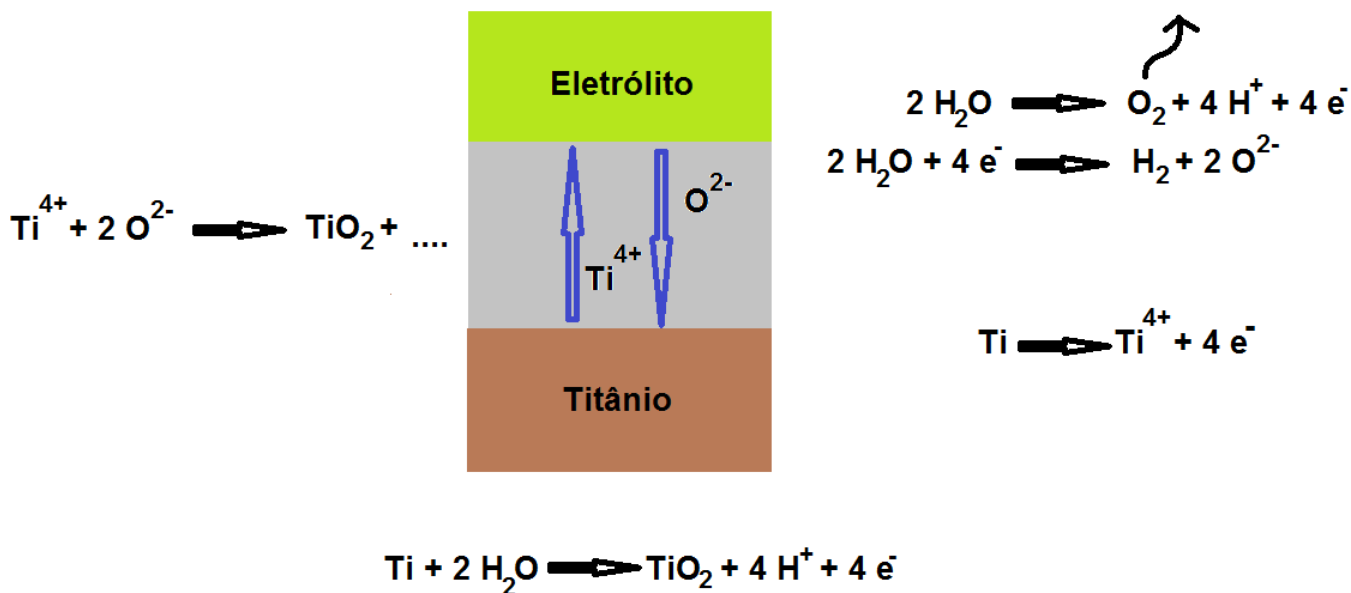
5.1 Oxidação Anódica

Técnica eletroquímica utilizada para a obtenção de filmes de óxidos com características controladas em superfícies metálicas (LIU *et al.*, 2004). Na oxidação anódica de Ti o crescimento do óxido é predominantemente formado por TiO_2 . De um lado, na superfície metal/óxido ocorre a formação de íons Ti^{4+} com liberação de 4 elétrons, já no eletrólito ocorre hidrólise da água com a formação de oxigênio gasoso (O_2) ou formação de íons óxido (O^{2-}). Os íons O^{2-} e de Ti^{4+} são transportados através de um campo elétrico no interior do filme óxido e se recombina formando o TiO_2 (Figura 21). A espessura do filme relaciona-se ao potencial aplicado, na proporção de 2,5 nm/V (MARINO *et al.*, 2001).

5.1.1 Confeção de nanotubos de TiO_2

Diferentes processos podem ser utilizados para produzir nanotubos de TiO_2 , incluindo: técnicas hidrotérmicas, via sol-gel, a partir de moldes de alumina nanoporosa e via tratamento hidrotérmico. No entanto, a oxidação anódica é a mais viável, pois é capaz de formar nanotubos, muito ordenados, com dimensões precisamente controladas a um custo bastante razoável (MINAGAR *et al.*, 2012).

Figura 21: Possíveis reações químicas desenvolvidas durante a oxidação anódica de Ti (ROY *et al.*, 2011).

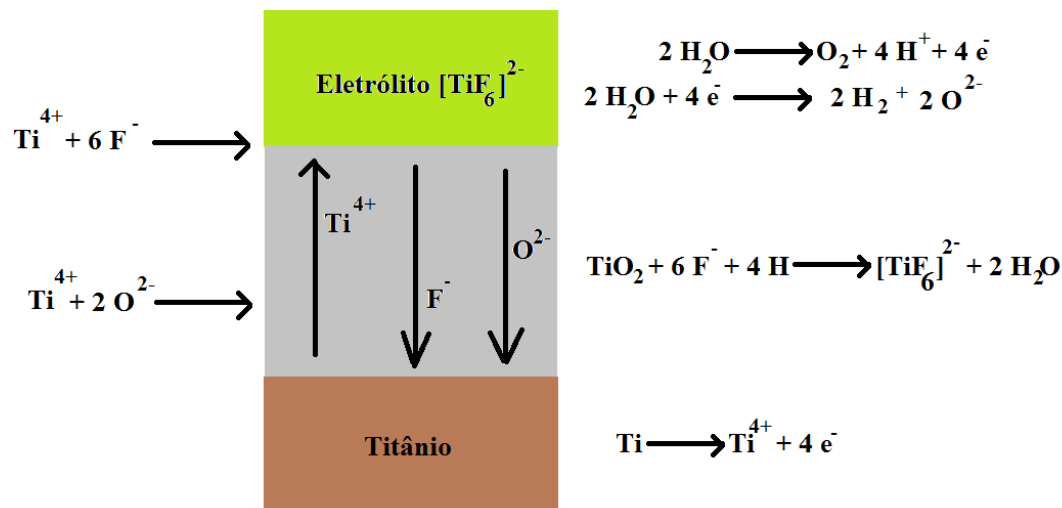


A presença de íons fluoreto (F⁻) no eletrólito (entre 0,1 e 1,0 %) se faz necessária, bem como a aplicação de um potencial entre 1 e 30 V em eletrólito aquoso para a formação dos nanotubos de TiO₂ na superfície de substratos de titânio (ROY *et al.*, 2011).

O mecanismo de formação dos nanotubos de TiO₂ se dá a partir de três etapas consecutivas (Figura 22)

- 1^a. A oxidação anódica do titânio, formação e desenvolvimento do filme de TiO₂;
- 2^a. A dissolução de íons Ti⁴⁺ no eletrólito formando o complexo [TiF₆]²⁻ solúvel em água;
- 3^a. A dissolução do óxido formado por intermédio dos íons F⁻ através da camada do óxido (BRAMMER *et al.*, 2004; 2009).

Figura 22: Reações envolvidas na formação de nanotubos de TiO_2 através de oxidação anódica. (ROY *et al.*, 2011).



A aplicação do potencial constante (modo potenciostático) na obtenção de nanotubos deve-se ao controle preciso sobre o potencial aplicado, pois via modo galvanostático podem ocorrer flutuações do potencial não permitindo o controle sobre o diâmetro dos poros (ROY *et al.*, 2011).

5.2 Análise comparativa entre os eletrodos nanoestruturados com TiO_2 a partir de diferentes condições

Óxidos nanoestruturados de dióxido de titânio, TiO_2 , foram desenvolvidos sobre a superfície de titânio metálico, Ti, com comprimentos entre 200 e 600 nm. Em relação à homogeneidade na distribuição da camada de TiO_2 na superfície dos substratos dos eletrodos de Ti, observou-se que os nanotubos desenvolvidos empregando contra-eletrodos de níquel, ADE e platina, apresentaram estruturas maiores e mais regulares, alinhados perpendicularmente ao substrato.

A natureza do contra-eletródo utilizado, o tipo de eletrólito utilizado, a intensidade do potencial aplicado, o tempo de anodização, a aplicação ou não de agitação bem como a distância anodo-catodo apresentaram-se como fatores importantes no desenvolvimento do comprimento dos nanotubos assim como na estrutura superficial dos mesmos (Tabela 2), de acordo com condições pré-estabelecidas em trabalhos realizados no Laboratório coordenado Prof. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues, na UNIFESP Campus Diadema.

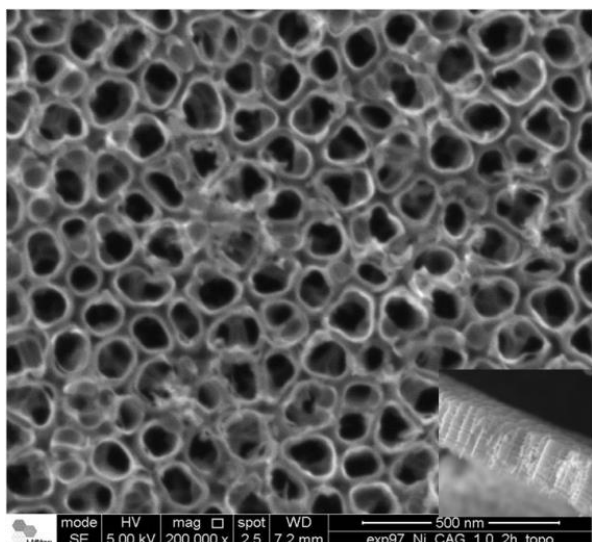
Tabela 4: Parâmetros avaliados que influenciaram nas características de comprimento e formato dos nanotubos de TiO₂ sobre substrato de Ti em HF 0,3% V/V, V = 20 V por 1:50 h após rampa de 2 v min⁻¹ durante 10 min. Todos os experimentos foram realizados em 120 minutos.

Contra-eletródo	Velocidade de agitação (rpm)	Distância anodo-catodo (mm)	Comprimento dos nanotubos (nm)
Pt	0	5,0	417,0 ± 18,3
Pt	0	10,0	201,6 ± 19,6
Pt	0	25,0	266,2 ± 15,2
Pt	700	5,0	225,0 ± 14,3
Pt	700	10,0	316,0 ± 26,3
Pt	700	25,0	333,6 ± 18,1
ADE	0	5,0	575,0 ± 22,7
ADE	0	10,0	380,6 ± 17,2
ADE	0	25,0	440,4 ± 29,1
ADE	700	5,0	519,7 ± 37,3
ADE	700	10,0	521,4 ± 35,0
ADE	700	25,0	363,6 ± 15,2
Aço-inoxidável 304	0	5,0	339,1 ± 9,3
Aço-inoxidável 304	0	10,0	383,7 ± 12,2
Aço-inoxidável 304	0	25,0	347,0 ± 25,8
Aço-inoxidável 304	700	5,0	270,9 ± 12,8
Aço-inoxidável 304	700	10,0	339,1 ± 12,5
Aço-inoxidável 304	700	25,0	308,0 ± 37,4
Ni	0	5,0	430,0 ± 16,3
Ni	0	10,0	409,0 ± 24,2
Ni	0	25,0	419,0 ± 23,8
Ni	700	5,0	268,4 ± 20,4
Ni	700	10,0	331,1 ± 18,8
Ni	700	25,0	298,8 ± 17,3

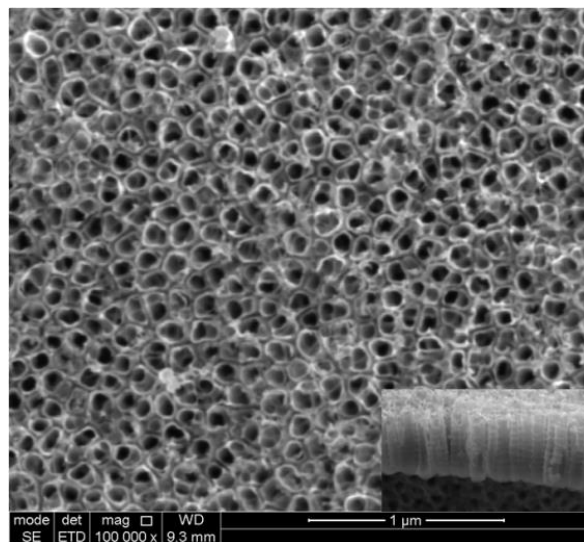
A comparação entre os dados de comprimento de nanotubos observados na Tabela 2 evidenciam que os maiores nanotubos foram obtidos a partir dos experimentos realizados com contra-eletrodos de ADE, distância anodo-catodo de 5,0 mm e sem agitação em um intervalo de 2 horas, onde os nanotubos de TiO_2 apresentaram comprimento máximo próximo a 600 nm. Ainda, observa-se na Tabela 2 que os nanotubos de menores comprimentos foram obtidos a partir de contra-eletrodos de Pt, distância anodo-catodo de 10,0 mm e sem agitação.

Na Figura 23, encontram-se representadas micrografias de nanotubos de TiO_2 , sobre substrato de Ti, a partir de contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt. Tais micrografias apresentam magnificações entre 100.000 e 200.000 vezes. Em todas as superfícies dos eletrodos planos de TiO_2 micrografados, os nanotubos apresentaram densidade de distribuição com elevado grau de ordenação com características superficiais de diâmetro externo médio de $108,7(\pm 12,6)$ nm, diâmetro interno médio de $81,0(\pm 13,8)$ nm, espessura de parede média de $15,0(\pm 2,9)$ nm para nanotubos obtidos a partir de contra-eletrodos de Ni; diâmetro externo médio de $121,0(\pm 13,7)$ nm, diâmetro interno médio de $84,5(\pm 9,5)$ nm, espessura de parede média de $18,2(\pm 4,9)$ nm para nanotubos obtidos a partir de contra-eletrodos de ADE. Já para os nanotubos obtidos a partir de contra-eletrodos de Pt observou-se um diâmetro externo médio de $111,0(\pm 10,7)$ nm, diâmetro interno médio de $74,5(\pm 8,9)$ nm e espessura média de parede de $18,2(\pm 5,2)$ nm.

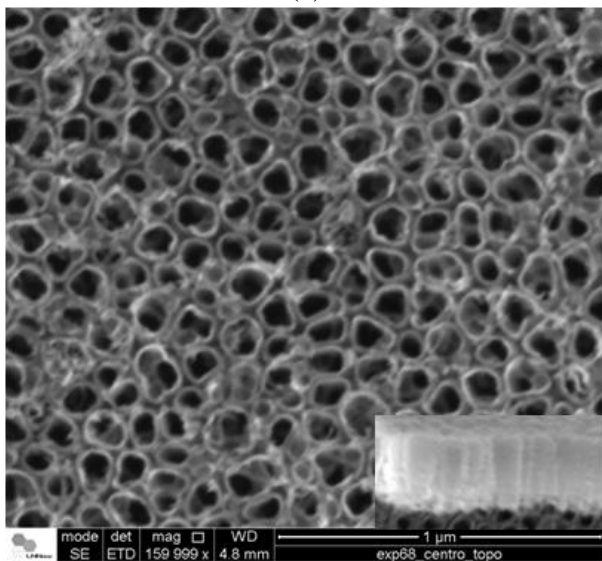
Figura 23: Micrografia de nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3% V/V, com contra-eletrodos de: (a) Ni, (b) ADE e (c) Pt. Distância entre eletrodos 10,0 mm; 700 rpm; $V = 20 \text{ V}$ por 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2 .



(a)



(b)

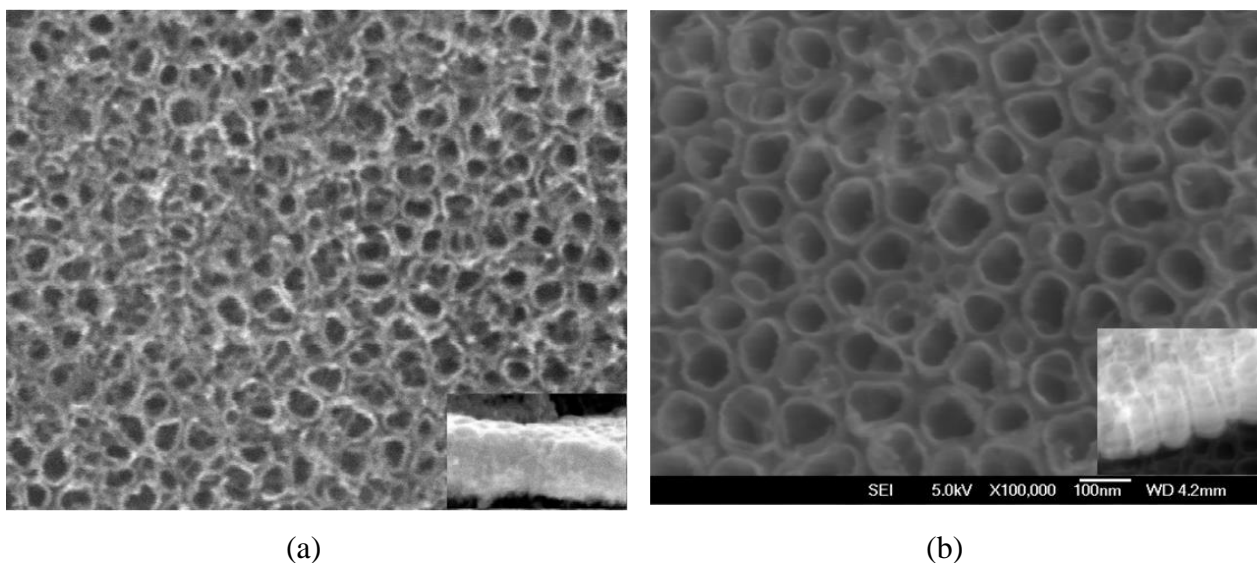


(c)

Nos eletrodos de Ti nanoestruturados com TiO_2 obtidos a partir de contra-eletrodos de aço inoxidável 304 e 316L não foi observado uma distribuição superficial homogênea dos nanotubos. Além disso, os nanotubos obtidos foram menores. Também, foi possível observar, por intermédio das micrografias muitas irregularidades nas dimensões e no formato dos nanotubos, além da formação de depósitos de aglomerados na superfície dos mesmos. Nos eletrodos nanoestruturados obtidos a partir de contra-eletrodos de aço-inoxidável 316L a formação destes aglomerados superficiais foram em menor número (Figura 24). A presença dos aglomerados é explicada em função de um tempo de oxidação excessivamente prolongado. Inicialmente o óxido cresce homogeneamente até uma espessura limite (determinada pelo potencial aplicado), mas quando exposto a um elevado tempo de oxidação ocorre o surgimento dos aglomerados (SANTOS, 2014; ALOIA GAMES *et al.*, 2012; XING *et al.*, 2012).

Nos eletrodos de óxidos nanotubulares formados a partir de contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt não houve formação de aglomerados na superfície dos nanotubos. Além disso, os nanotubos obtidos são maiores no comprimento que aqueles observados quando se utilizou contra-eletrodos de aço inoxidável 304 e 316L.

Figura 24: Micrografia de nanotubos de TiO_2 , obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, contra-eletrodos de: a) aço-inoxidável 304 em 0 rpm e 3:50 h e b) aço-inoxidável 316L em 700 rpm e 1:50 h. Distância entre eletrodos 10,0 mm; $V = 20 \text{ V}$. Rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2 .



Nos eletrodos desenvolvidos a partir de contra-eletrodos de níquel observou-se que os nanotubos obtidos apresentam estruturas cilíndricas regularmente distribuídas, com grande homogeneidade. Não foram observadas nas micrografias dos eletrodos nanoestruturados depósitos estranhos na superfície dos eletrodos formados a partir dos contra-eletrodos de Ni.

A corrente monitorada nos experimentos a partir do uso de contra-eletrodos de Ni apresentou pequena variação ao longo dos processos de anodização, similarmente ao ocorrido com os contra-eletrodos de Pt.

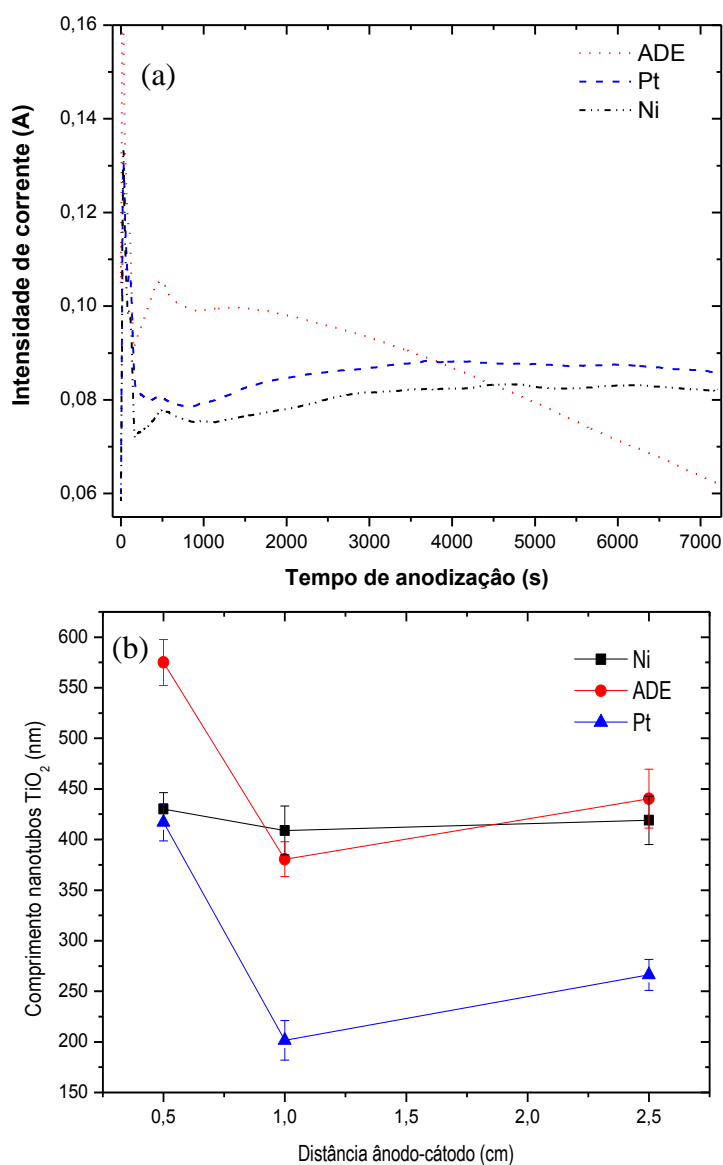
Observa-se durante os experimentos de anodização de amostras de Ti a partir de diferentes contra-eletrodos, nanotubos com maiores comprimentos nos experimentos onde a diminuição da corrente monitorada foi maior. Ainda, uma redução menos acentuada de corrente proporcionou a formação nanotubos de menores comprimentos.

5.2.1 Influência do tipo de contra-eletrodo no desenvolvimento de nanotubos de TiO_2

A análise dos dados de corrente em função do tempo de anodização (Figura 25) para a obtenção de eletrodos de Ti nanoestruturados para diferentes tipos de contra-eletrodos, entre eles, Ni, ADE e Pt, na condição de 120 minutos, sem agitação, com distância anodo-catodo igual a 10,0 mm, permite observar que para o contra-eletrodo de ADE a corrente inicial apresenta-se em um patamar mais alto e que ao longo do processo de anodização a corrente diminui paulatinamente. Para os contra-eletrodos de Pt em tela e Ni, observa-se que a corrente inicial apresenta-se com valores menores e não ocorre decaimento ao longo do processo, além de apresentar uma pequena inclinação no sentido de aumento de corrente para os dois últimos contra-eletrodos citados anteriormente.

É possível observar que o efeito da variação de corrente em tais processos de anodização resultou no desenvolvimento de nanotubos com tamanhos relativamente diferentes entre si para a distância anodo-catodo de 10,0 mm. Nas condições de anodização em que os processos ocorreram mas em valores de corrente mais elevados durante os experimentos, os nanotubos formados apresentaram menores valores de comprimento. Não se tem até a presente data uma explicação específica para o fato observado. Em trabalhos consultados (BERANEK *et al.*, 2005; ZHANG e BANFIELD, 2005) não se obteve também uma explicação plausível para este fato.

Figura 25: (a) Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 apresentando a influência da natureza dos contra-eletrodos na intensidade de corrente e comprimento dos nanotubos. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt. Tempo de anodização de 2 h, $d = 10,0$ mm, 0 rpm. (b) Gráfico apresentando a variação do comprimento dos nanotubos de TiO_2 obtidos a partir de contra-eletrodos de Ni, ADE e Pt.



Para a distância de 10,0 mm anodo-catodo observa-se um aumento mais significativo dos nanotubos de TiO_2 produzidos a partir de contra-eletrodos de níquel. Ao se verificar a variação de corrente percebe-se que com o uso de contra-eletrodos de Ni a corrente manteve-se sempre em patamares menores em relação aos contra-eletrodos de Pt em tela e ADE. Para o contra-eletrodo de ADE esta condição se inverte após aproximadamente 4500 segundos. A análise da micrografia com ampliação de 200.000 vezes (Figura 26), observa-se crescimento uniforme de nanotubos na região central do eletrodo, o mesmo ocorrendo nas demais regiões micrografadas. Os nanotubos observados na micrografia interna apresentaram comprimento médio de $409,0 \pm 24,2$ nm.

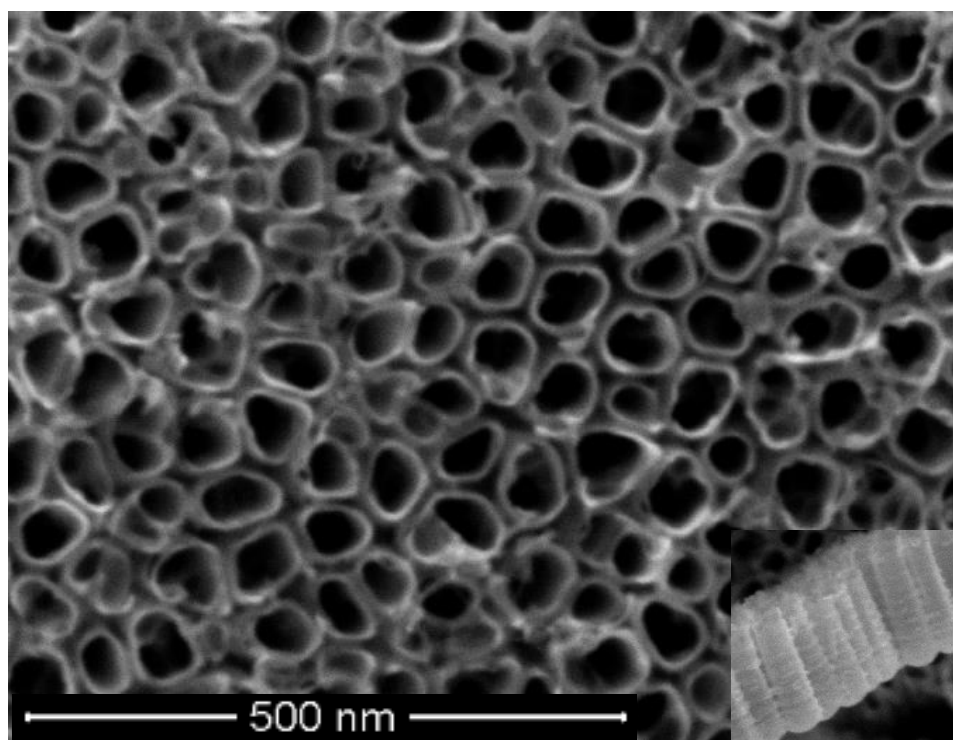
No entanto, para os experimentos de anodização realizados com distância anodo-catodo de 5,0 mm, os nanotubos confeccionados apresentaram maiores comprimentos a partir do uso de contra-eletrodos de ADE.

5.2.2 Influência da agitação no desenvolvimento de nanotubos de TiO_2

Na Figura 27 tem-se o gráfico de corrente em função do tempo de anodização, nos experimentos realizados a partir de contra-eletrodos de ADE, para distâncias anodo-catodo de 25,0 e 10,0 mm, respectivamente, com agitação de 700 rpm e sem agitação, fica claro que, com a agitação a intensidade de corrente durante o processo de anodização é sempre maior.

Esta observação se justifica pelo fato de que a agitação provoca uma turbulência no sistema o que leva a uma troca mais rápida de massa na superfície do eletrodo de Ti. Durante essas trocas de massa, novas quantidades do eletrólito HF são trazidas do seio da solução para a superfície do eletrodo ao mesmo tempo em que os produtos do processo de anodização são depositados na superfície do eletrodo e/ou afastados da superfície dos mesmos e transportados para a solução. Com este trânsito intenso de íons na superfície do eletrodo os valores de corrente no processo de anodização com agitação em 700 rpm são maiores.

Figura 26: Micrografia apresentando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. $d = 10,0$ mm; 0 rpm; $V = 20$ V por 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna apresenta vista lateral de nanotubos de TiO_2 .



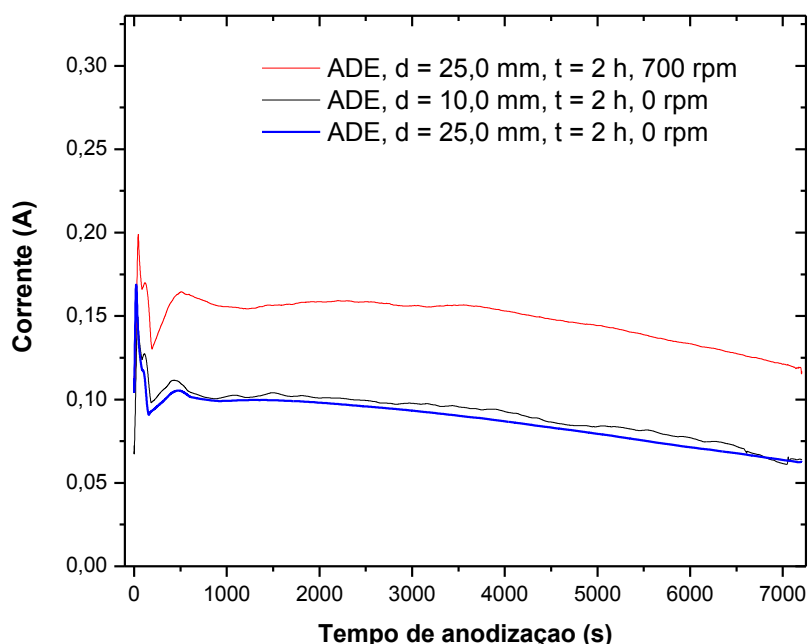
Se comparados os comprimentos dos nanotubos de TiO_2 a partir de diferentes tipos de contra-eletrodos na Tabela 2, evidencia-se que a aplicação de agitação influencia no comprimento dos nanotubos de TiO_2 em diferentes intensidades.

Por exemplo, para os experimentos onde utilizaram-se contra-eletrodos de Pt para a distância anodo-catodo de 5,0 mm, a aplicação de agitação em 700 rpm proporcionou a formação de nanotubos com comprimentos menores. Para a distância anodo-catodo de 10,0 mm, a presença da agitação proporcionou a formação de nanotubos com maiores comprimentos. Ainda para uma distância anodo-catodo de 25,0 mm, a presença de agitação também resultou em nanotubos com maiores comprimentos.

As micrografias da Figura 28 apresentam nanotubos de TiO_2 que foram desenvolvidos por processo de anodização a partir de contra-eletrodos de ADE, com e sem agitação e distância anodo-catodo de 25,0 mm. Os nanotubos confeccionados sob agitação apresentaram comprimento médio de $363,6(\pm 14,8)$ nm. Em contrapartida, os nanotubos alcançaram comprimento médio de $440,4(\pm 29,1)$ nm quando confeccionados sem agitação. Em média, o comprimento dos nanotubos obtidos nos processos de anodização sem agitação é 20% maior do que naqueles obtidos por processos efetuados com agitação. Ainda, quando a distância anodo-catodo foi de 5,0 mm, a aplicação de agitação nos experimentos resultou na formação de nanotubos com comprimento em média 10% inferiores a aqueles confeccionados na ausência de aplicação de agitação. Porém, quando a distância anodo-catodo foi de 10,0 mm, a aplicação de agitação nos experimentos resultou na formação de nanotubos com comprimentos médios 25% maiores.

Os gráficos apresentados na Figura 29, evidenciam variações nos comprimentos dos nanotubos de TiO_2 desenvolvidos nos processos de anodização sobre substrato de Ti para diferentes tipos de contra-eletrodos, com e sem aplicação de agitação sobre soluções de HF.

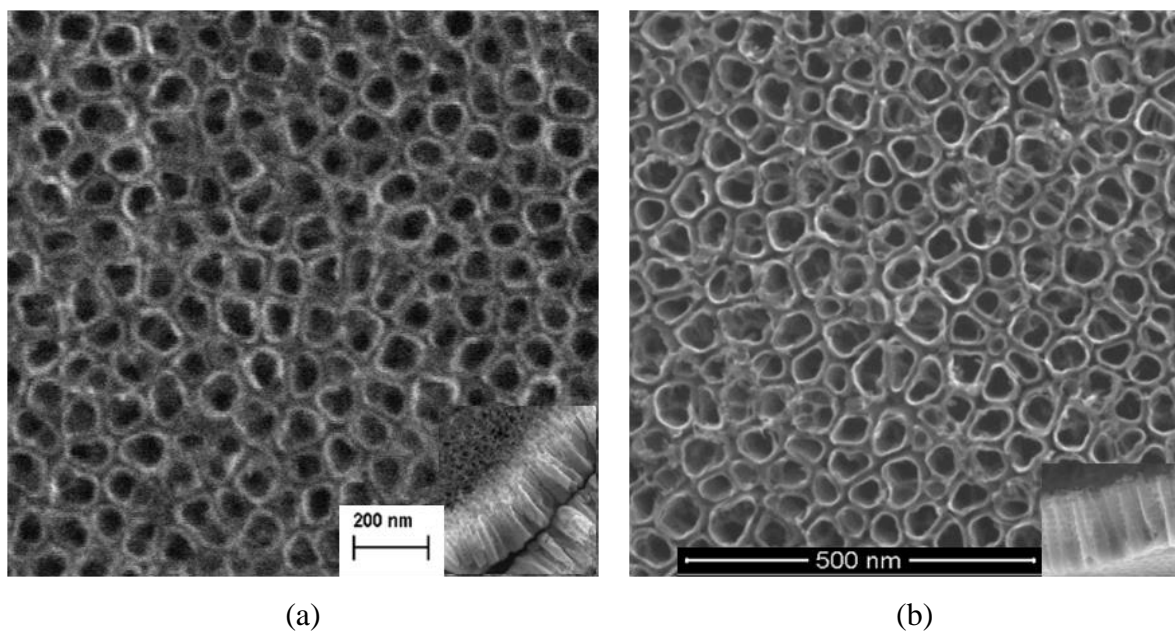
Figura 27: Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 ; apresentando a influência da agitação na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3% V/V, com contra-eletrodos de ADE. Tempo de anodização de 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min., $d = 10,0$ e $25,0$ mm, com agitação de 700 rpm e 0 rpm.



São expressivas as diferenças de comportamento entre as curvas plotadas nos gráficos das Figuras 29 (a) e (b) considerando os diferentes contra-eletrodos utilizados bem como as diferentes distâncias anodo-catodo testados nos experimentos de anodização para confecção de nanotubos de TiO_2 com aplicação ou não da agitação mecânica.

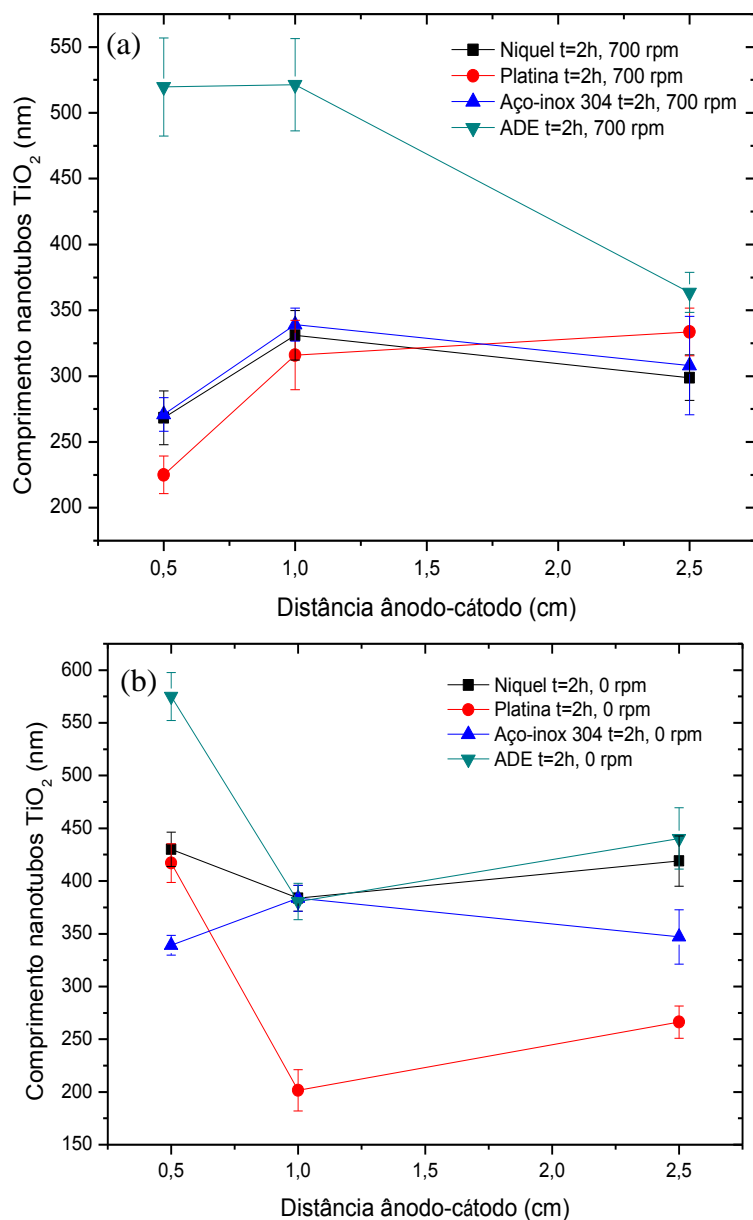
A aplicação de agitação aos sistemas durante os experimentos de confecção de eletrodos nanotubulares surtiram diferentes efeitos nos comprimentos dos nanotubos em função dos diferentes tipos de contra-eletrodos testados.

Figura 28: Micrografia apresentando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de ADE em: a) 0 rpm e b) 700 rpm. $D = 25,0 \text{ mm}$; $V = 20 \text{ V}$ por 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna apresenta vista lateral de nanotubos de TiO_2 .



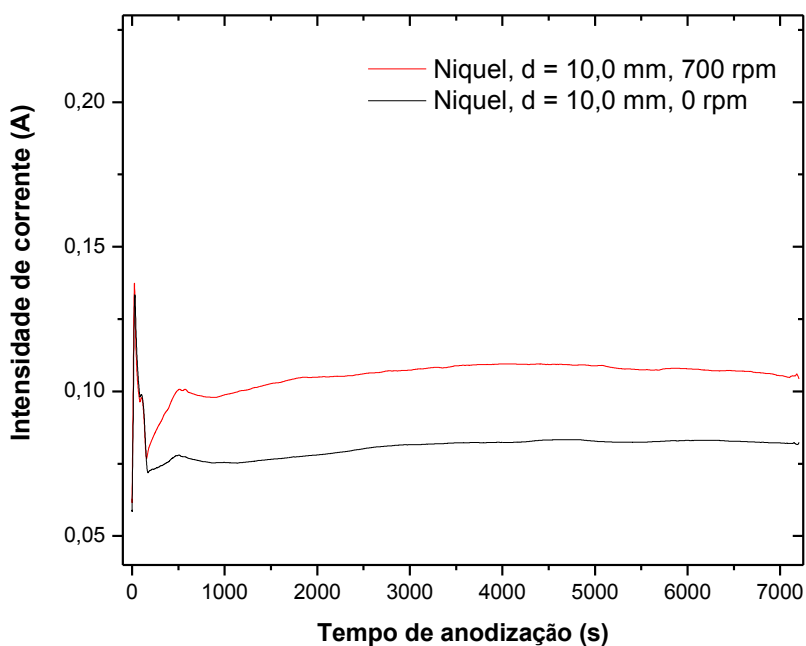
Na Figura 30 apresenta-se o gráfico de intensidade de corrente em função do tempo para processos de anodização para contra-eletrodos de Ni, distância anodo-catodo igual a 10,0 mm, com agitação de 700 rpm e sem agitação. A análise do gráfico da Figura 30, evidencia que a agitação permite que seja desenvolvido maior valor de corrente em relação ao mesmo processo sem aplicação de agitação. É interessante observar na Tabela 2 e Figura 29, nanotubos com comprimentos maiores para processos de anodização utilizando-se contra-eletrodos de Ni, com distância de 10,0 mm, sem aplicação de agitação, condição na qual a corrente monitorada é menor (Figura 30). Novamente evidencia-se que nos experimentos desenvolvidos em condições nas quais as correntes monitoradas são mais baixas, possibilitam o desenvolvimento de nanotubos de TiO_2 de formatos mais regulares e de comprimentos maiores.

Figura 29: Gráfico do comprimento de nanotubos de TiO_2 em função da distância anodo-catodo para diferentes tipos de contra-eletrodos testados para anodização: (a) 700 rpm e (b) 0 rpm. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni, ADE, Pt e aço inoxidável 304. Tempo de anodização de 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min., $d = 5,0, 10,0$ e $25,0 \text{ mm}$.



Os nanotubos obtidos por anodização a partir de diferentes contra-eletrodos com e sem agitação apresentaram espessuras de parede entre $10,6(\pm 1,3)$ e $27,7(\pm 6,0)$ nm. O diâmetro externo das paredes dos nanotubos de TiO_2 variaram entre $88,5(\pm 10,9)$ e $234,0(\pm 25,4)$ nm. O diâmetro interno das paredes variaram entre $56,4(\pm 10,0)$ e $182,0(\pm 24,2)$ nm.

Figura 30: Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 ; apresentando a influência da agitação na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. Tempo de anodização de 2 h, $d = 10,0$ mm, 0 rpm e 700 rpm.



5.2.3 Influência da distância entre anodo-catodo no desenvolvimento de nanotubos de TiO_2

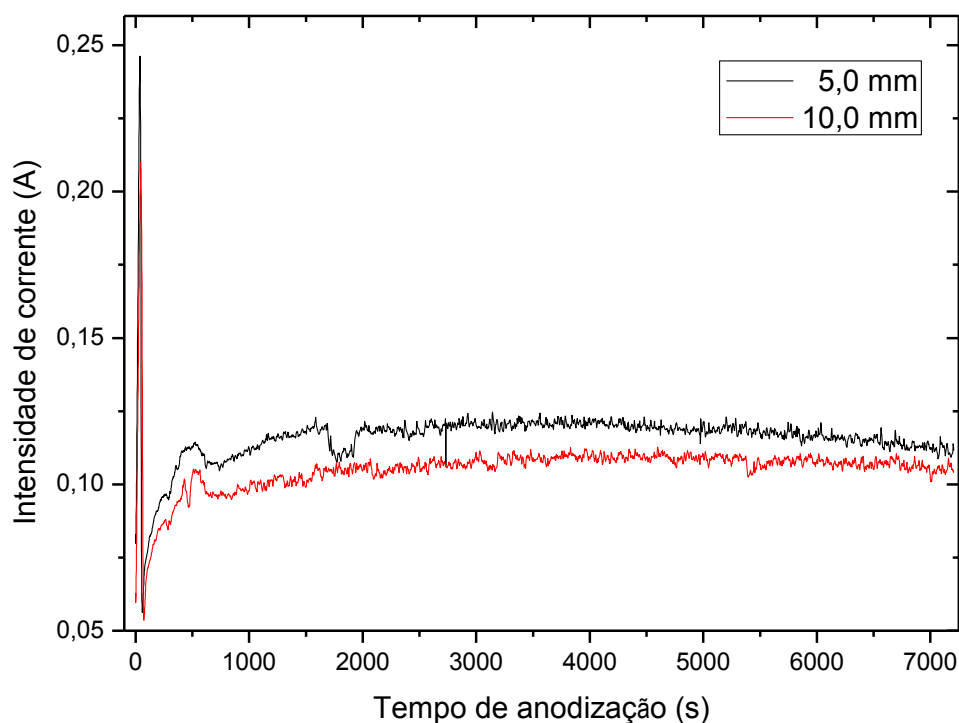
A distância entre o contra-eletrodo (cátodo) e o ânodo (eletrodo de trabalho) altera o patamar da densidade de corrente final. Maiores distâncias apresentam menores densidades de

corrente devido à queda ôhmica no eletrólito. A redução do campo elétrico efetivo no eletrodo de trabalho acarreta na diminuição do diâmetro e do comprimento dos nanotubos (SUN *et al.*, 2009).

Quando se compara a intensidade de corrente em função do tempo de anodização nos experimentos com contra-eletrodos de Ni, com aplicação de agitação ilustrados na Figura 31 percebe-se que a intensidade de corrente aumenta à medida que a distância anodo-catodo diminui. Através da análise dos dados de comprimento de nanotubos na Tabela 2 e Figura 29 observa-se que o comprimento dos nanotubos aumentou nos experimentos onde a distância anodo-catodo foi de 10,0 mm em relação à distância anodo-catodo de 5,0 mm. Observa-se também que quando a distância anodo-catodo foi expandida de 10,0 para 25,0 mm, os nanotubos apresentaram decréscimo no comprimento. No entanto, com comprimentos maiores do que aqueles confeccionados na distância de 5,0 mm.

Da análise do gráfico na Figura 27 possibilita-se uma outra observação: quando se compara a intensidade de corrente nos processos de anodização sem agitação a partir de contra-eletrodos de ADE, para as distâncias anodo-catodo de 10,0 e 25,0 mm, as intensidades de corrente praticamente se sobrepõem. Contudo não é observada diferença significativa na intensidade de corrente em função da distância anodo-catodo.

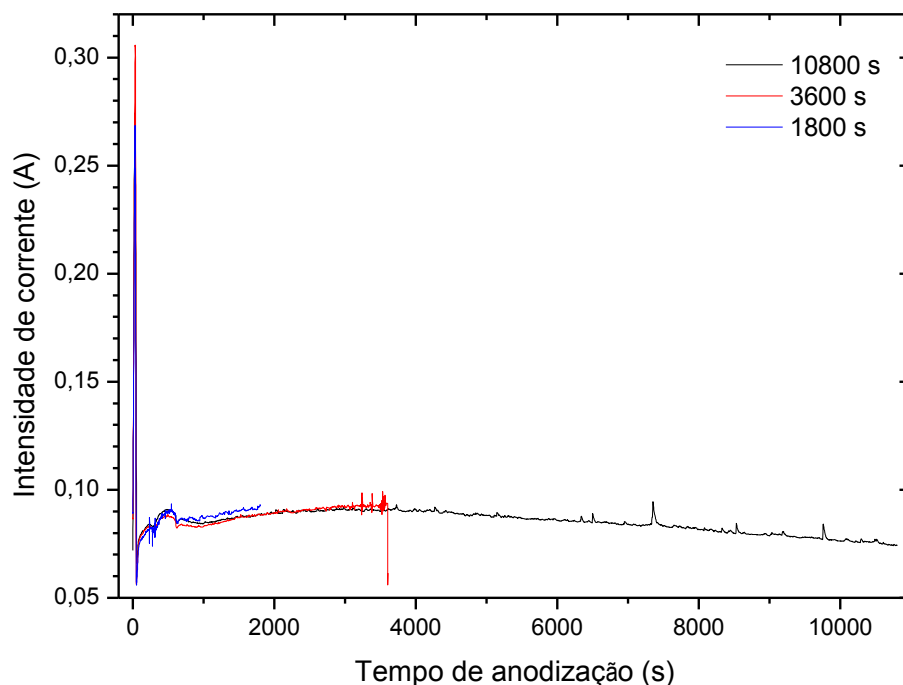
Figura 31: Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 ; apresentando a influência da distância anodo-catodo na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de Ni. Tempo de anodização de 2 h, $d = 5,0$ e $10,0$ mm, 700 rpm.



5.2.4 Influência do tempo de anodização no desenvolvimento de nanotubos de TiO_2

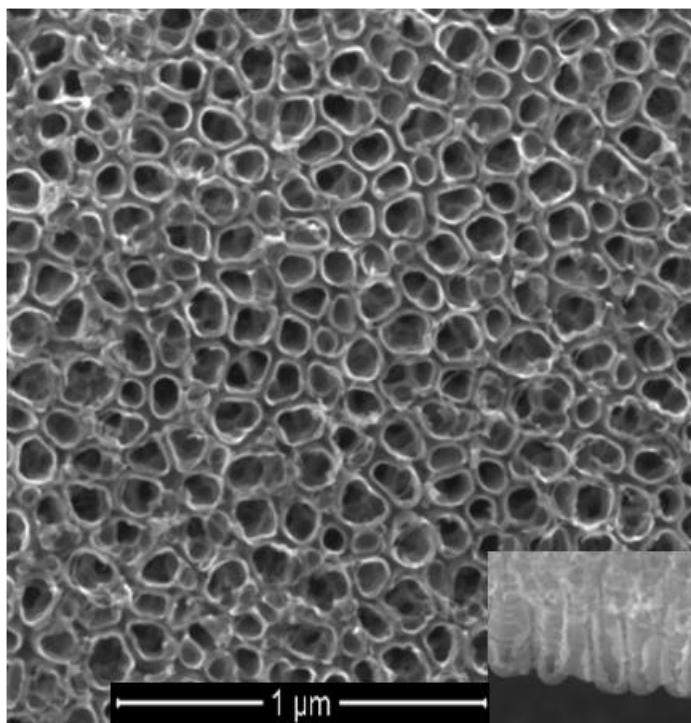
A análise do gráfico apresentado na Figura 32 permite observar que a intensidade de corrente nas condições apresentadas mantém-se constante até aproximadamente 4000 segundos. A partir deste ponto, a intensidade de corrente começa a diminuir.

Figura 32: Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 apresentando a influência do tempo de anodização na intensidade de corrente. Processos de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de aço inoxidável 304. Tempo de anodização de 30 (1800 s), 60 (3600 s) e 180 minutos (10400 s), $d = 5,0$ mm, 0 rpm.



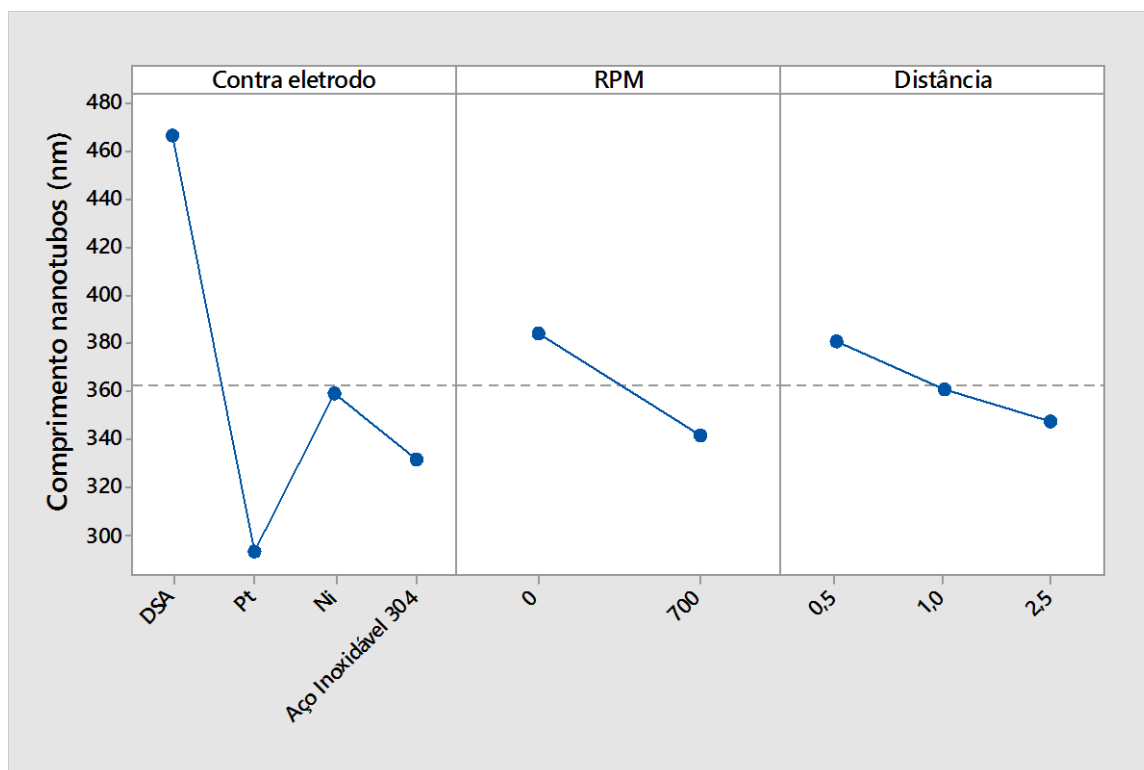
Os nanotubos desenvolvidos na condição de distância anodo-catodo igual a 5,0 mm, sem agitação no intervalo de 30 minutos apresentaram comprimento médio de $464,7(\pm 17,0)$ nm, aqueles desenvolvidos no intervalo de 60 minutos apresentaram comprimento médio de $380,7(\pm 13,4)$ nm, já para aqueles desenvolvidos no intervalo de 180 minutos o comprimento médio observado foi de $367,8(\pm 16,3)$ nm. A Figura 33 apresenta a micrografia de nanotubos desenvolvidos a partir de contra-eletrodos de aço inoxidável 304.

Figura 33: Micrografia apresentando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substratos de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodos de aço-inoxidável 304. $d = 5,0$ mm; 0 rpm; $V = 20$ V por 20 min após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min. Figura interna indica vista lateral de nanotubos de TiO_2 .



Na Figura 34 apresenta-se o gráfico com as interações principais entre os diferentes parâmetros testados nos experimentos que afetaram o comprimento dos nanotubos de TiO_2 confeccionados. A interpretação do gráfico permite concluir que o uso de contra-eletrodos de ADE sem aplicação de agitação mecânica e na distância anodo-catodo de 5,0 mm foi a ideal para a formação de nanotubos maiores no comprimento. O contra-eletrodo de Ni possibilitou a confecção de eletrodos nanoestruturados com comprimentos inferiores daqueles produzidos a partir de ADE, porém, maiores que aqueles produzidos a partir de contra-eletrodos de Pt e aço inoxidável 304.

Figura 34: Gráfico das interações principais entre os diferentes parâmetros testados (tipo de contra-eletrodos, distância anodo-catodo e velocidade de agitação) nos experimentos para confecção de eletrodos planos nanoestruturados de TiO_2 .

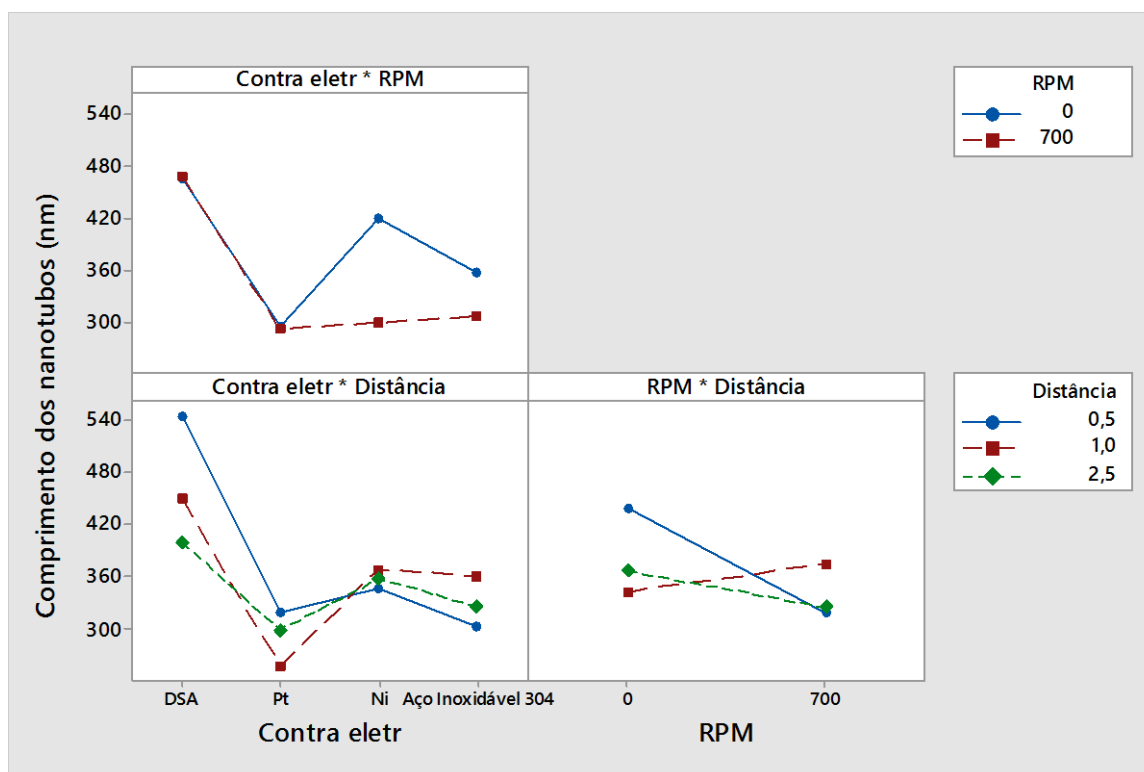


Na Figura 35 ilustra-se o gráfico onde observa-se as interações secundárias entre os diferentes parâmetros testados nos experimentos que afetaram as características de comprimento e formato dos nanotubos de TiO_2 depositados sobre substrato de Ti. Por exemplo, para os eletrodos nanoestruturados confeccionados a partir de contra-eletrodos de aço inoxidável percebe-se que a melhor condição é aquela na qual a distância anodo-catodo foi de 10,0 mm com aplicação de agitação de 700 rpm.

Para os eletrodos de TiO_2 confeccionados a partir de contra-eletrodos de Pt conclui-se que a condição mais eficiente foi aquela na qual a distância anodo-catodo foi de 5,0 mm sem aplicação de agitação mecânica.

Para os eletrodos nanoestruturados confeccionados a partir de contra-eletrodos de Ni, podemos concluir-se que a melhor condição ocorreu para a distância anodo-catodo de 10,0 com aplicação de agitação em 700 rpm.

Figura 35: Gráfico das interações secundárias entre os diferentes parâmetros testados nos experimentos para confecção de eletrodos planos nanoestruturados de TiO_2 .



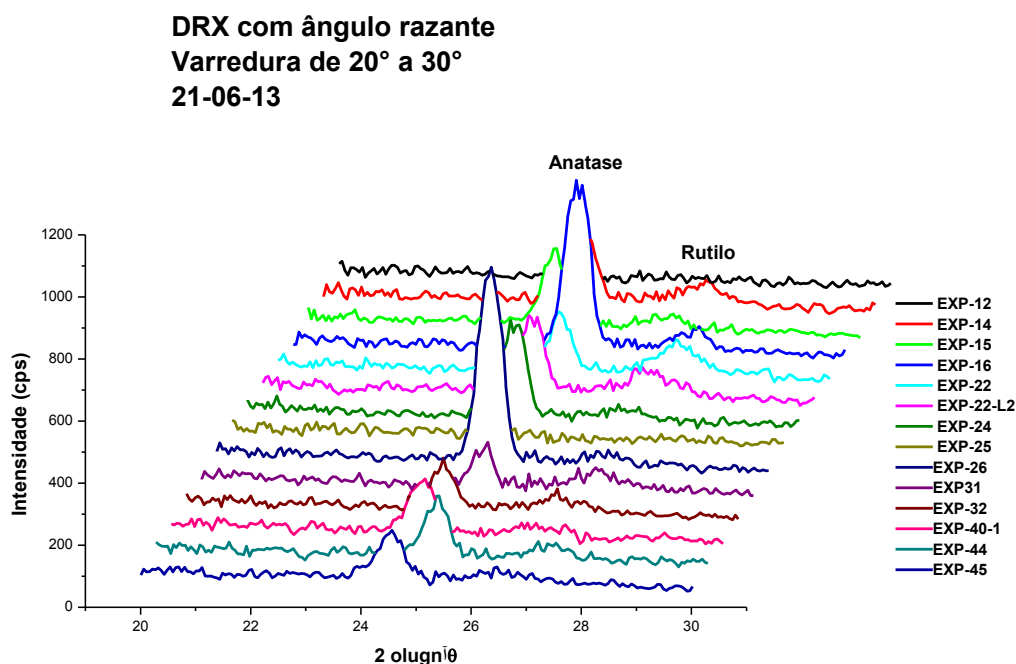
5.2.5 Resultados das análises de DRX para os eletrodos nanoestruturados de TiO_2 cristalizados

A interpretação dos espectros de DRX obtidos para as amostras de Ti anodizadas que foram cristalizadas por aquecimento, indicaram frequentemente intenso sinal no ângulo 2θ

próximo a 25° para todas as amostras. Isto caracteriza que os nanotubos de TiO_2 cristalizaram na fase anatase (COSTA, 2009). Tal resultado pode ser observado na Figura 36.

Utilizamos o DRX em geometria rasante (com ângulo de incidência de 1°), indicada na análise de filmes finos por reduzir a penetração do feixe possibilitando a obtenção de informações mais precisas da superfície do filme formado. O intervalo de varredura foi limitado entre 20° e 60° , sendo estes picos de difração típicos das fases anatase e rutilo. Observa-se no difratograma da Figura 36 picos muito definidos no ângulo 2θ próximo a 25° referentes a fase anatase, indicando que o TiO_2 que compõe o filme de nanotubos é cristalino (COSTA, 2009).

Figura 36: Gráfico de DRX de amostras anodizadas e cristalizadas apresentando nanotubos de TiO_2 na fase anatase. EXP-12: Pt, 2h, d=10,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-14 ADE, 2h, d=25,0 mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-16: ADE, 2h, d=25,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-18: ADE, 2h, d=5,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-22: aço inoxidável 304, 1h, d=25,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-24: aço inoxidável 304, 2h, d=25,0 mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-26: aço inoxidável 304, 2h, d=5,0 mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-28: aço inoxidável 304, 3h, d=5,0 mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-31: aço inoxidável 304, 3h, d=10,0 m; 0 rpm, potenciostato; EXP-32: aço inoxidável 304, 4h, d=10,0 mm; 0 rpm, potenciostato; EXP-40.1: ADE, 3h, d=25,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-44: aço inoxidável 304, 2h, d=10,0 mm; 700 rpm, potenciostato; EXP-46: ADE, 3h, d=5,0 mm; 700 rpm, potenciostato.

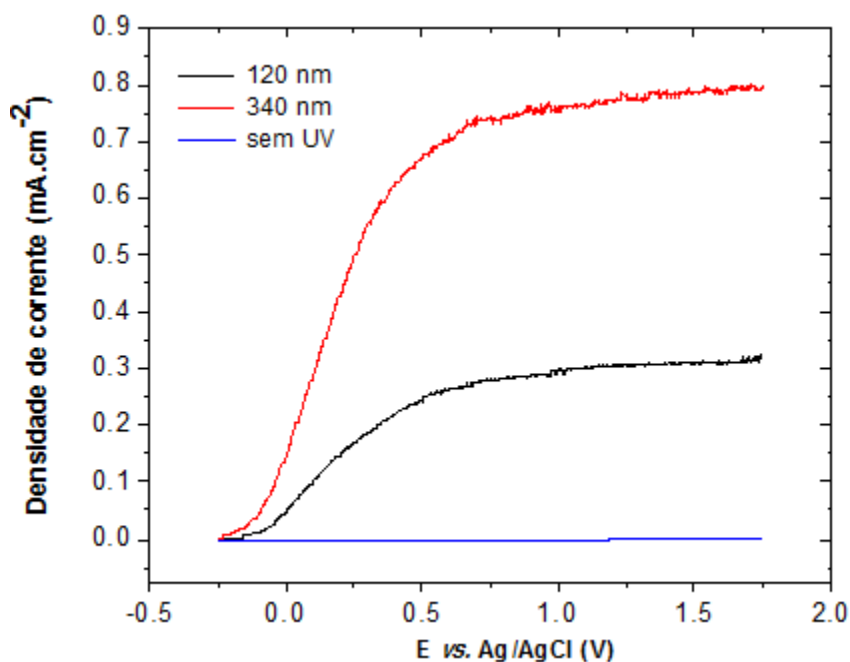


5.2.6 Resultados para as medidas de Fotocorrente

As análises de fotocorrente consistem em verificar o comportamento da corrente gerada pelo eletrodo de interesse, no caso os óxidos nanotubulares de TiO_2 , ao longo de faixa de

potencial quando submetido a uma radiação de luz UV. Neste estudo, o potencial foi medido em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl e a corrente gerada foi medida com e sem a incidência de luz UV. Os ensaios foram realizados com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em pH=2,0. Na Figura 37 apresenta-se o comportamento da corrente sem e após a incidência da luz UV, comparando os comprimentos maiores e menores dos óxidos nanoestruturados. Observa-se que as correntes das amostras de eletrodos nanoestruturados com TiO₂ de menor comprimento aparecem abaixo das correntes obtidas para os de maior comprimento, como esperado.

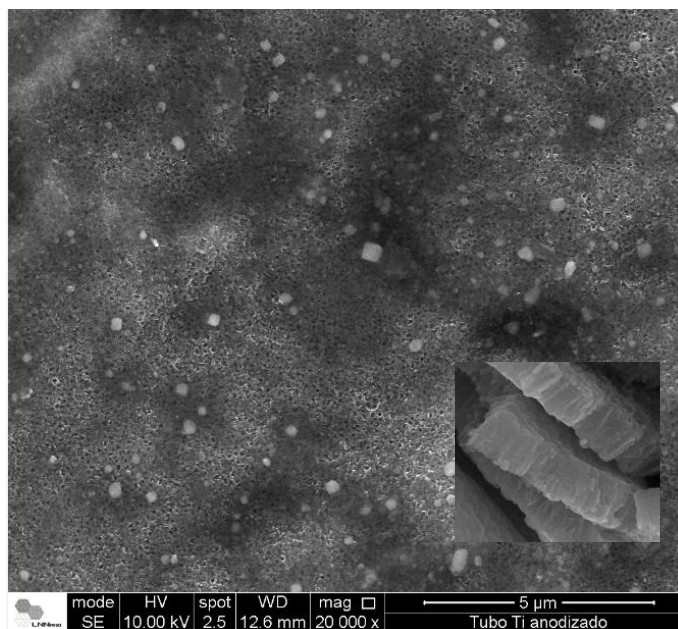
Figura 37: Comparativo da fotocorrente das análises voltamétricas das amostras de eletrodos nanoestruturados de TiO₂ com comprimentos de 120 nm e 320 nm por meio da técnica de voltametria linear, empregando uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, pH = 2,0 sob radiação de luz UV.



5.2.7 Processo de anodização de amostras tubulares de Ti objetivando a obtenção de eletrodos de TiO₂ nanoestruturados

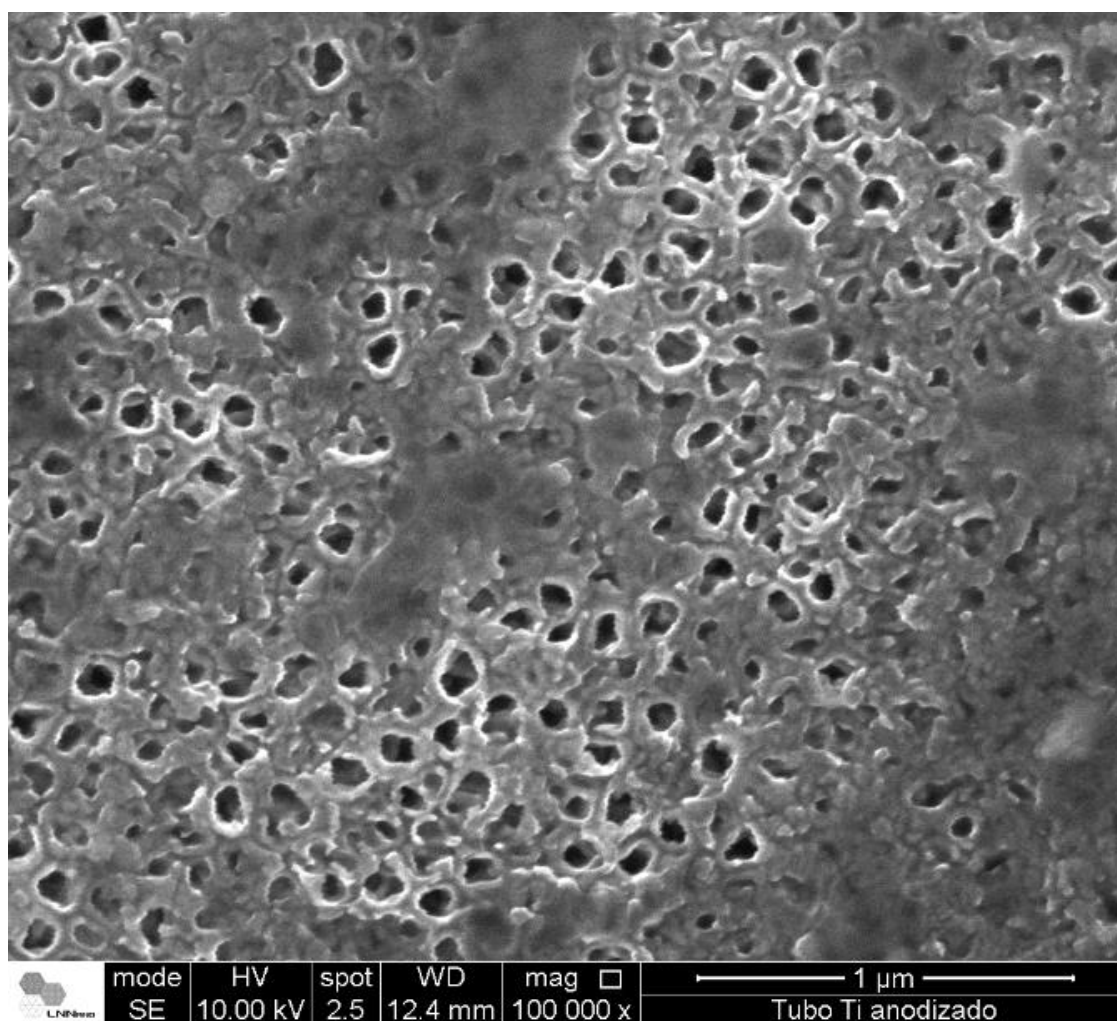
As micrografias obtidas para as primeiras amostras tubulares de Ti nanoestruturados com TiO₂ apresentam nanotubos dispostos ao longo das amostras recortadas dos tubos. No entanto, ao longo das diferentes regiões do substrato micrografadas, observa-se o não recobrimento por nanotubos. Da análise nas micrografias das Figuras 38 e 39 evidencia-se estruturas de nanotubos com os topos recobertos por aglomerados, sugerindo que o tempo de tratamento para confecção dos nanotubos foi excessivo. Além disso, os nanotubos formados apresentaram irregularidades. Com uma magnificação de 20.000 vezes, a Figura 38 apresenta imagens obtidas nas análises por micrografia de um dos eletrodos tubulares nanoestruturados. Os nanotubos apresentaram comprimento médio de 410(±34) nm.

Figura 38: Micrografia ilustrando nanotubos de TiO₂ obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodo tubular de Ni. Distância entre eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; V = 20 V por 1:50h após rampa de 2 V min⁻¹ durante 10 min. Figura interna: vista lateral de nanotubos de TiO₂.



Na Figura 39 com uma magnificação de 100.000 vezes tem-se visão mais nítida dos aglomerados depositados na superfície do eletrodo tubular nanoestruturado. Na imagem da Figura 39 verifica-se a existência de um número significativo de nanoporos na região micrografada.

Figura 39: Micrografia ilustrando nanotubos de TiO_2 obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodo tubular de Ni. Distância entre eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; $V = 20 \text{ V}$ por 1:50 h após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min.



A análise dos dados de corrente aplicada em função do tempo de anodização, apresentados na Figura 40, para nanotubos de TiO_2 obtidos a partir de um contra-eletródo tubular de Ni na condição de 2 horas, sem agitação, com distância anodo-catodo igual a 10,0 mm, mostra que a corrente inicial tem um patamar mais alto que aqueles observados para os eletrodos planos e que ao longo do processo de anodização a corrente diminui gradativamente. Isso ocorre possivelmente porque os nanotubos de TiO_2 são semicondutores e então passivam o eletrodo conforme estes ficam maiores com o passar do tempo de anodização.

Diferentes reações concorrem simultaneamente nos processos de desenvolvimento dos nanotubos: de um lado, ocorrem reações de formação do dióxido de titânio, na forma de nanotubos, reações eletroquímicas. Portanto dependentes da presença de cargas elétricas e reações de dissolução dos nanotubos no topo dos mesmos em função da presença da solução eletrolítica utilizada. Estas reações encontram-se representadas nas equações 1 e 2. Com isso, provavelmente ocorre o depósito óxido de titânio amorfo sobre o topo dos nanotubos de TiO_2 gerando as inscrustrações observadas na análise da micrografia observada na Figura 36.

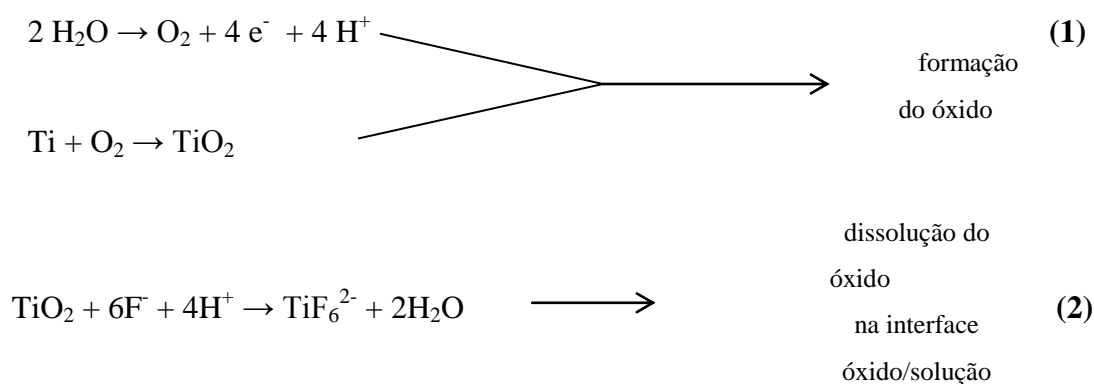
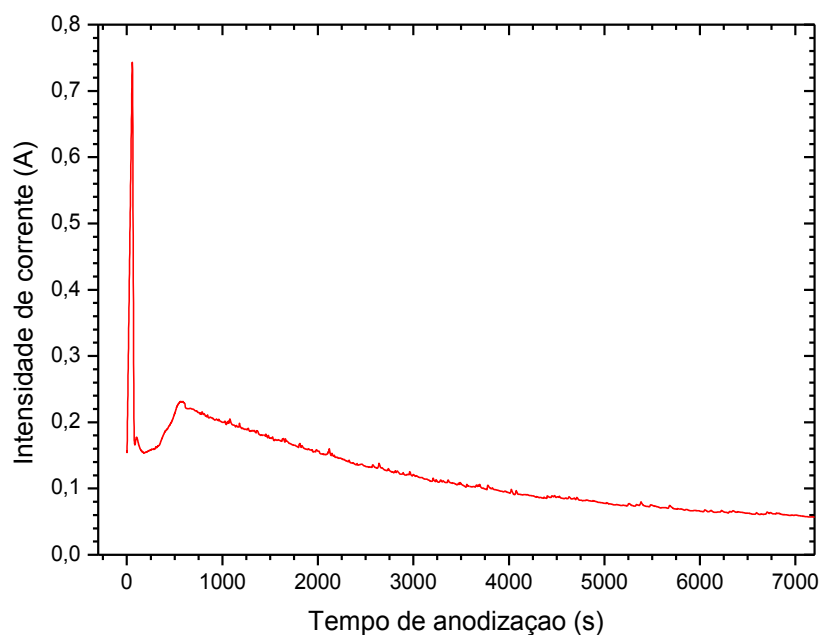
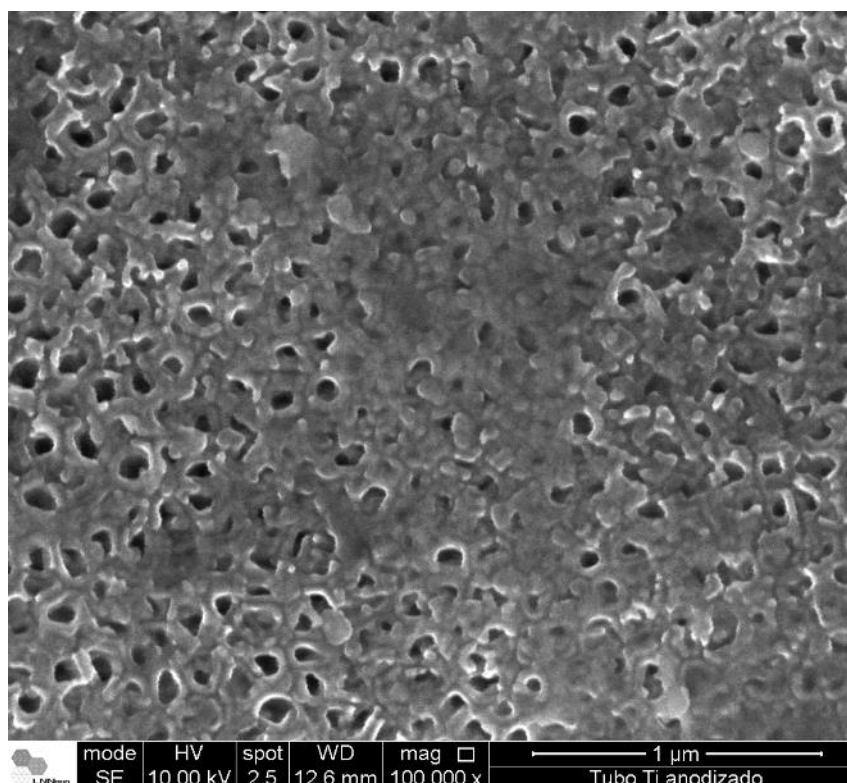


Figura 40: Gráfico de intensidade de corrente em função do tempo de anodização para produção de nanotubos de TiO_2 . Processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodo tubular de Ni. Tempo de anodização de 2 h, $d = 10,0$ mm, 0 rpm.



Em função dos depósitos observados na micrografia (Figura 38 e 39), os eletrodos tubulares nanoestruturados produzidos até o momento foram imersos por 24 horas em etanol P.A. e secos em corrente de nitrogênio seco. Amostras dos eletrodos recobertos micrografados, no entanto, não se observaram alterações significativas no sentido da redução da presença dessas incrustações no corpo dos eletrodos nanoestruturados (Figura 41).

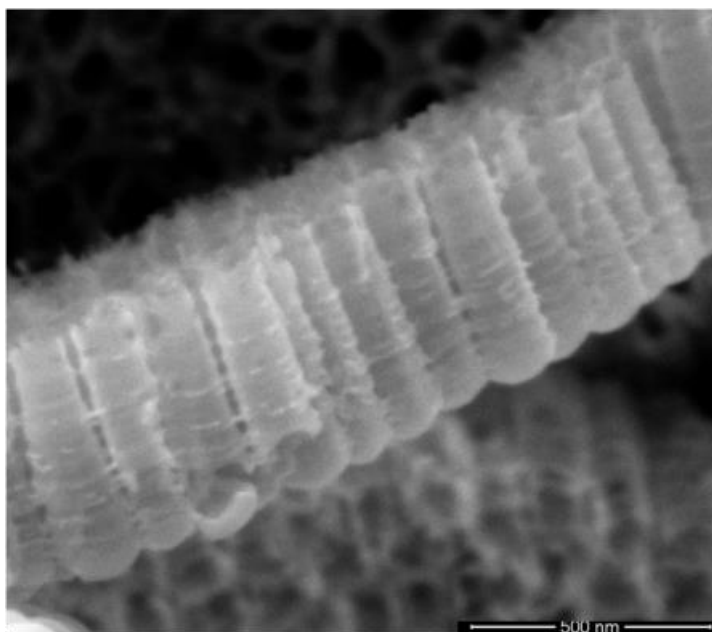
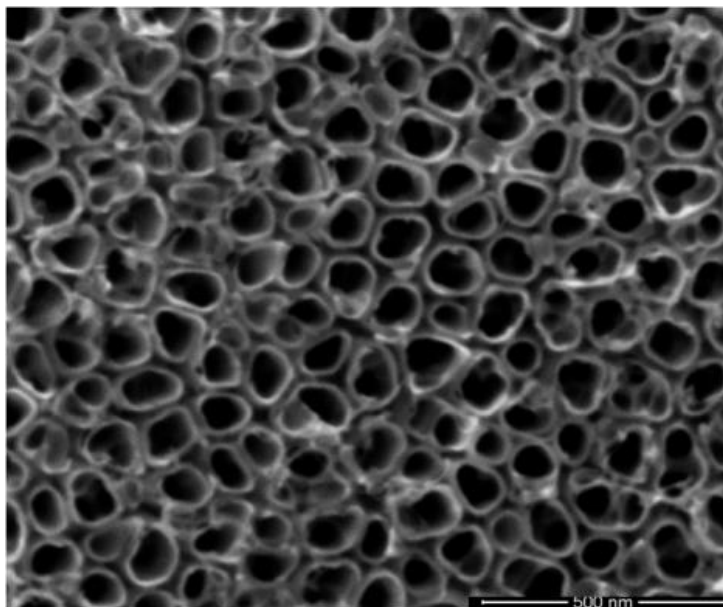
Figura 41: Micrografia mostrando nanotubos de dióxido de titânio obtidos por processo de anodização de substrato tubular de Ti em HF 0,3 % V/V, com contra-eletrodo tubular de Ni. Distância entre eletrodos: 10,0 mm; 0 rpm; V = 20V por 1:50 h após rampa de 2 V min⁻¹ durante 10 min.



5.3 Tratamento da solução contendo Amoxicilina

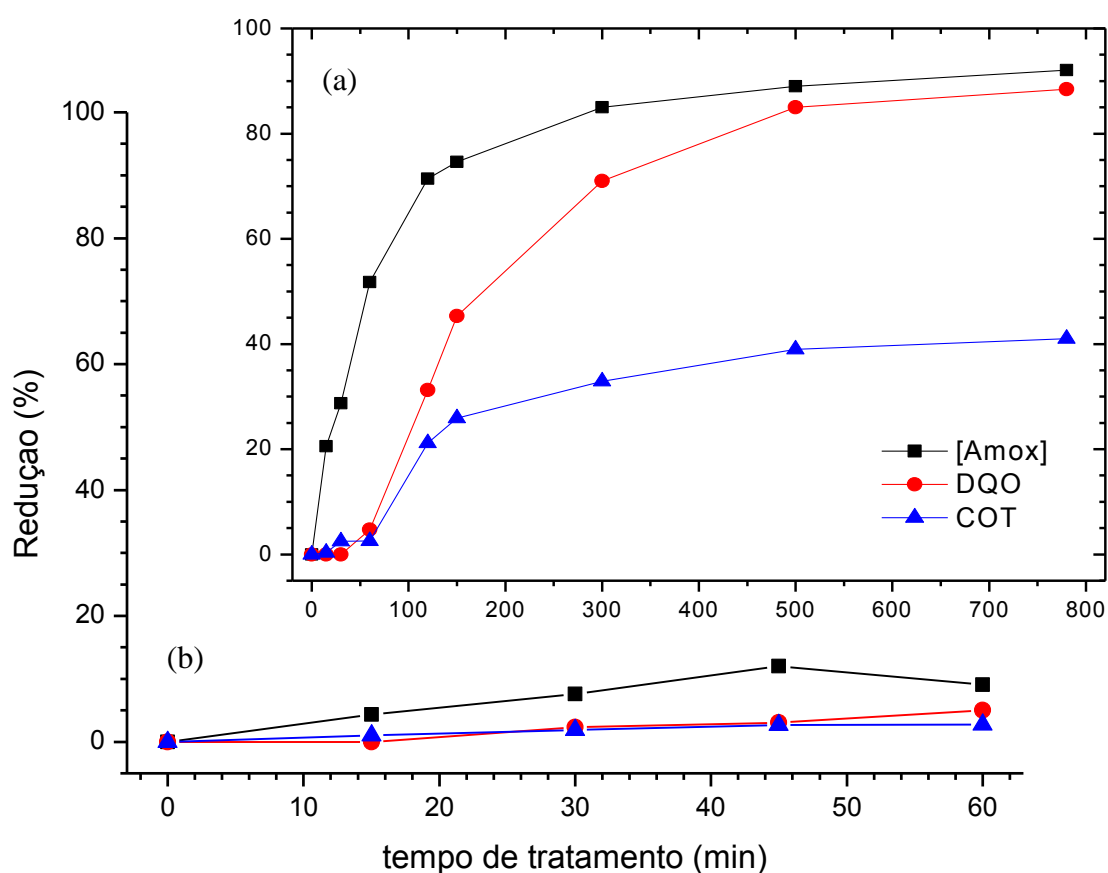
Em todas as amostras anodizadas utilizando o contra-eletrodo de platina obteve-se uma camada uniforme de nanotubos de TiO₂. Todas as análises de DRX demonstraram um pico de anatase ($2\theta = 25^\circ$) intenso e sinais de pico de rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$). A Figura 42 contém as micrografias dos eletrodos de Pt utilizados para a obtenção dos eletrodos nanoestruturados utilizados nos experimentos de degradação da Amoxicilina.

Figura 42: Micrografias de nanotubos de TiO_2 obtidos por anodização com contra-eletrodos de Pt. $d = 10,0 \text{ mm}$; 700 rpm ; $V = 20\text{V}$ por $1:50 \text{ h}$ após rampa de 2 V min^{-1} durante 10 min .



Ao submeter às soluções de Amoxicilina ao tratamento fotoeletrocatalítico, observaram-se que as maiores reduções percentuais na concentração do fármaco, e também redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e no Carbono Orgânico Total (COT) obtidos com o uso da lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 43, a e b).

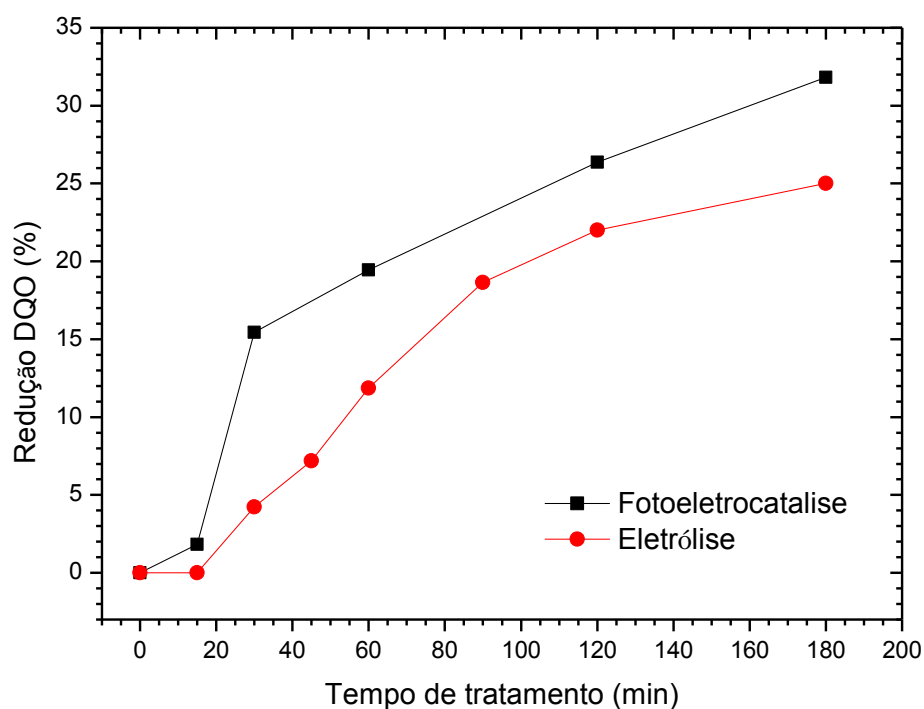
Figura 43: Concentração de amoxicilina, DQO e COT em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, $[Amox]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; A: Lâmpada Vapor de Mercúrio; B: Simulador Solar.



Visando determinar a contribuição de cada processo (fotocatalítico e eletrolítico) no desempenho do tratamento, realizou-se experimentos utilizando somente a lâmpada de vapor de mercúrio (V.M.), conforme mostrado na Figura 44.

A partir da Figura 43, observa-se que existe uma contribuição da irradiação em relação aos resultados obtidos a partir do uso dos processos combinados visando redução da DQO, sendo o mesmo comportamento observado para os outros parâmetros. Portanto, os nanotubos crescidos apresentam atividade fotocatalítica, podendo se tornar interessantes para diversas aplicações em maior escala, uma vez que não existe a necessidade de separação de fases ou a geração de lodo no tratamento, como ocorre no uso de fotocatalisadores em pó não imobilizados.

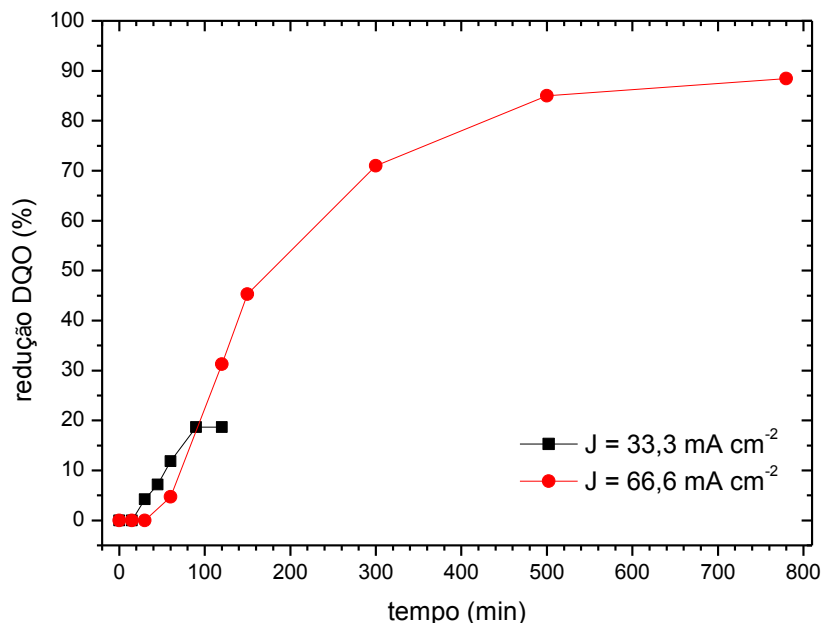
Figura 44: Redução percentual da DQO em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, $[Amox]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; lâmpada de V.M.



Experimentos realizados visando determinar a influência da densidade de corrente aplicada aos eletrodos, mostraram, dentro da faixa de valores testados, que este parâmetro exerce influência significativa na redução dos parâmetros medidos, conforme ilustrado na Figura 45. Para ambos os valores testados, ocorre uma tendência de estabilização na redução de DQO a

partir de um determinado tempo de tratamento (taxa de velocidade de degradação próxima a zero), significando a possível presença majoritária de compostos recalcitrantes ao tratamento.

Figura 45: Redução percentual da DQO em função do tempo de tratamento; Fotoeletrocatalise, $[Amox]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; lâmpada de V.M.



O estudo cinético dos dados obtidos na redução da concentração de amoxicilina resultou em melhor ajuste como sendo de pseudo-segunda ordem, com R^2 de 0,988. Calculou-se, a partir da equação 3, a constante aparente de velocidade de remoção, obtendo-se $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^4 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$.

$$\frac{1}{C_{(t)}} - \frac{1}{C_{(t=0)}} = k \frac{A}{V_{(tot)}} t \quad (3)$$

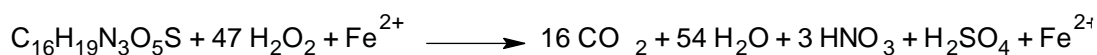
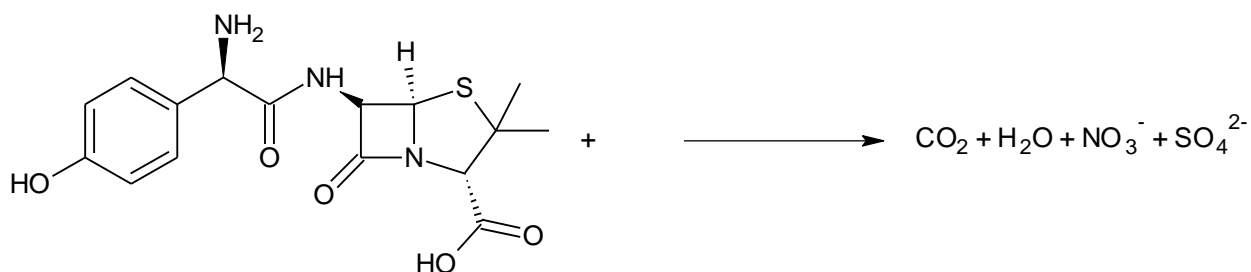
Onde: $C_{(t)}$ é a concentração da amoxicilina no tempo t , $C_{(t=0)}$ é o valor inicial desta concentração, A é a área do eletrodo ($9,0 \text{ cm}^2$), $V_{(tot)}$ é o volume da solução processada, t é o tempo de tratamento e k é a constante aparente de degradação.

Em função da quantidade reduzida de informações envolvendo o destino e efeitos de diferentes antibióticos no meio ambiente estimularam ALEXY *et al.* (2004) a estudarem a degradação para diferentes classes de antibióticos, pelo procedimento proposto em OECD 301 D Test, em frasco fechado, sem adaptação dos inóculos. Para a amoxicilina os testes indicaram 5% de OD teórica, após 28 dias, classificando-a como não biodegradável.

TROVÓ e colaboradores (2011) avaliaram a degradação de amoxicilina em efluentes sanitários. Estudaram a degradação da amoxicilina investigando sua biodegradabilidade e sua degradação por reagente de Fenton. Foram investigados um efluente real de indústria farmacêutica, e um efluente sintético preparado a partir de solução aquosa de amoxicilina em diferentes concentrações. Os efluentes reais (linha de penicilâmicos da indústria farmacêutica) apresentam concentrações na ordem de ng. L^{-1} ou $\mu\text{g. L}^{-1}$. Nesta pesquisa foram identificados os produtos de degradação que foram formados durante processos de foto-Fenton. Esses subprodutos eram responsáveis pela toxicidade ao longo do tratamento, onde essa toxicidade foi reduzida após etapa de irradiação em um simulador solar cuja intensidade luminosa foi de 250 W.m^{-2} .

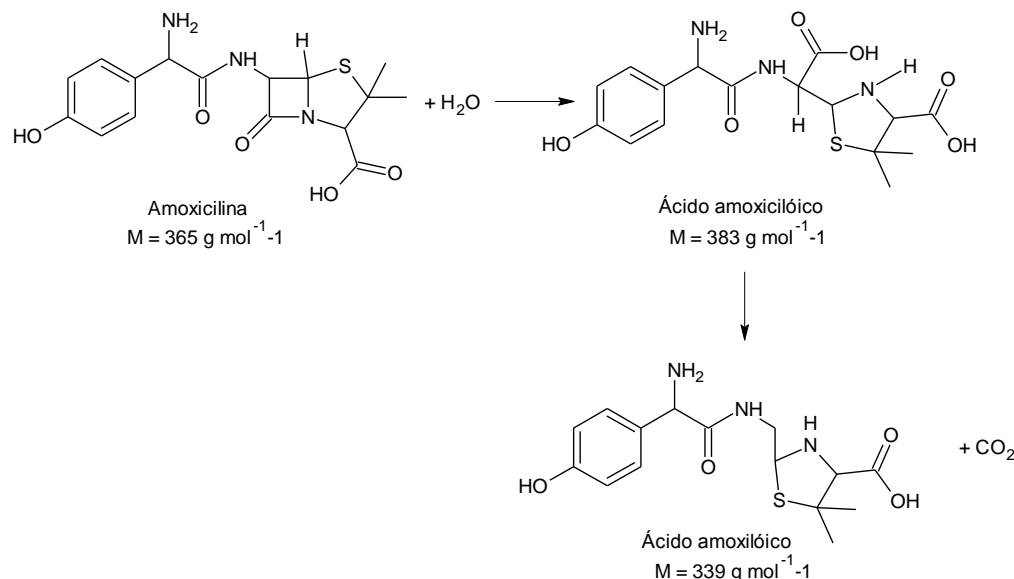
ANDREOZZI e colaboradores (2005) estudaram a degradação de amoxicilina por ozonização, em $\text{pH} = 5,5$ conseguindo a remoção de 90% do fármaco após 4 minutos de reação, entretanto a remoção da carga orgânica, em COT ficou na faixa de 10%, um indicativo de formação de produtos de degradação. Para a amoxicilina, espera-se que o produto final da degradação seja CO_2 juntamente com os ânions nitrato e sulfato, se ocorrer a degradação total da molécula, conforme mostrado na Figura 46.

Figura 46: Reação de degradação completa de amoxicilina.



Conhecer as reações envolvidas na hidrólise da amoxicilina em valores comuns de pH de águas superficiais ($\text{pH} \cong 6,2$) auxilia no entendimento sobre os mecanismos envolvidos na sua degradação. NAGELE e MORITZ (2005) investigaram a degradação de uma solução aquosa de amoxicilina 10 mg L^{-1} identificando os produtos da hidrólise, realizadas em $\text{pH} = 2,5$ e $\text{pH} = 6,2$ por cromatografia líquida com injeção por *Electrospray*, (LC-ESI-TOF-MS) (Figura 47).

Figura 47: Reação de hidrólise da amoxicilina e seus produtos de degradação. Fonte: NÄGELE e MORITZ (2005); TROVÓ *et al.*, (2011).



No processo Fenton o pH do meio é importante porque a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ é catalisada por Fe^{2+} . O pH ótimo para reação ocorre entre $3,0 \leq \text{pH} \leq 6,0$ (US PEROXIDE, 2013),

VASCONCELOS (2011) investigou diferentes processos para tratamento de efluentes da indústria farmacêutica. A degradação da amoxicilina através de processo foto Fenton apresentou taxa de remoção entre 60% e 75%; com tempo de reação de 60 e 120 min.

FRANK (2008) construiu um fotorreator com TiO_2 suportado sobre discos de vidro sob recirculação em escala de bancada para tratamento oxidativo de degradação de amoxicilina com capacidade de 1800 mL. Utilizou uma lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média com potência de 125 W e intensidade de 401 W m^{-2} . A concentração de amoxicilina no efluente foi de $27 \mu\text{g L}^{-1}$ tendo sido enriquecido com $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de amoxicilina. Obteve bom rendimento de degradação comprovados através de cálculos de eficiência fotônica.

ELMOLLA e CHAUDHURI (2009), estudaram o efeito de condições operacionais do processo Fenton para biodegradabilidade e mineralização de amoxicilina, ampicilina e

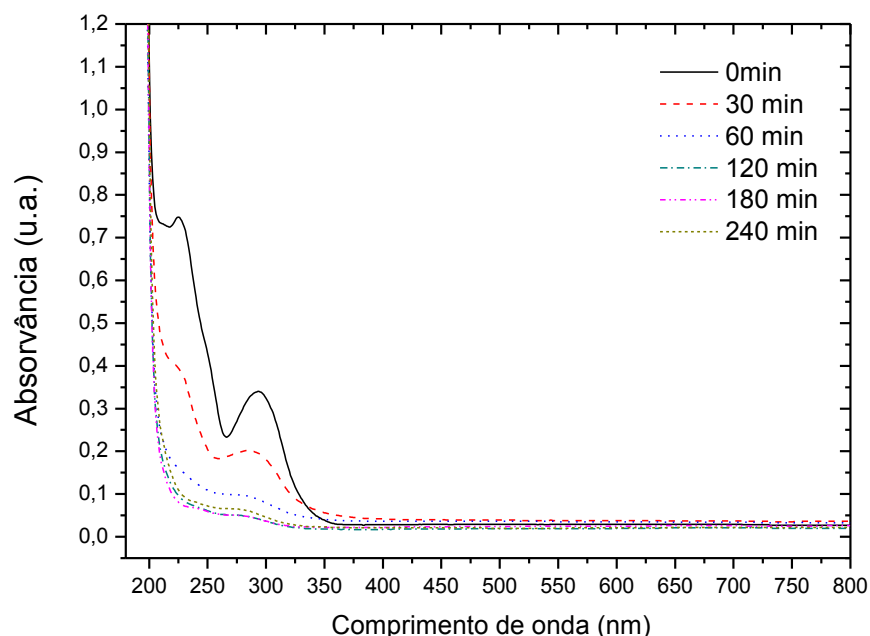
cloxacilina, em solução aquosa. O estudo indicou que processo de Fenton pode ser usado antes do tratamento biológico dos antibióticos em águas residuais.

Mendes (2013) buscou avaliar a eficiência do POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para degradação do COT da solução de amoxicilina por meio de parâmetros cinéticos. Para prever o tratamento de um efluente por POA simulou-se uma degradação obedecendo à cinética de pseudoprimeira ordem com as dosagens de $0,248 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,745 \text{ mmol L}^{-1}$, $1,240 \text{ mmol L}^{-1}$, $2,491 \text{ mmol L}^{-1}$ e $2,978 \text{ mmol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Obteve uma constante de velocidade de $0,0156 \text{ min}^{-1}$ para o melhor resultado de COT.

5.4 Tratamento da solução contendo o Citrato de Sildenafil (CS)

Experimentos envolvendo processos fotoeletroassistidos com eletrodos nanoestruturados de TiO_2 visando degradar o composto citrato de sildenafil foram executados nesta fase do projeto. O espectro de absorção do citrato de sildenafil apresenta máximos de absorção em 223 e 292 nm respectivamente, sendo este último comprimento de onda, a principal banda de absorção. Na Figura 48 apresenta-se o espectro de absorção para o Citrato de Sildenafil ao longo do tratamento. Resultados similares foram observados em testes realizados sob diferentes condições de tratamento.

Figura 48: Espectro de absorção para o citrato de sildenafil (C.S.) em solução etanol/água destilada 20 % V/V contendo Na_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$, $V_{\text{amostra}} = 160,0\text{ mL}$, 1,5 volts. $[\text{C.S.}] = 10,0\text{ mg L}^{-1}$, lâmpada VM 250 W sem o bulbo. Catodo de Pt em tela. Anodo nanoestruturado de TiO_2 obtido a partir de contra-eletrodo ADE 70% TiO_2 /30% RuO_2 com $d = 5,0\text{ mm}$ a 700 rpm e $t = 120\text{ min}$. Eletrodos dispostos paralelamente à fonte de radiação.



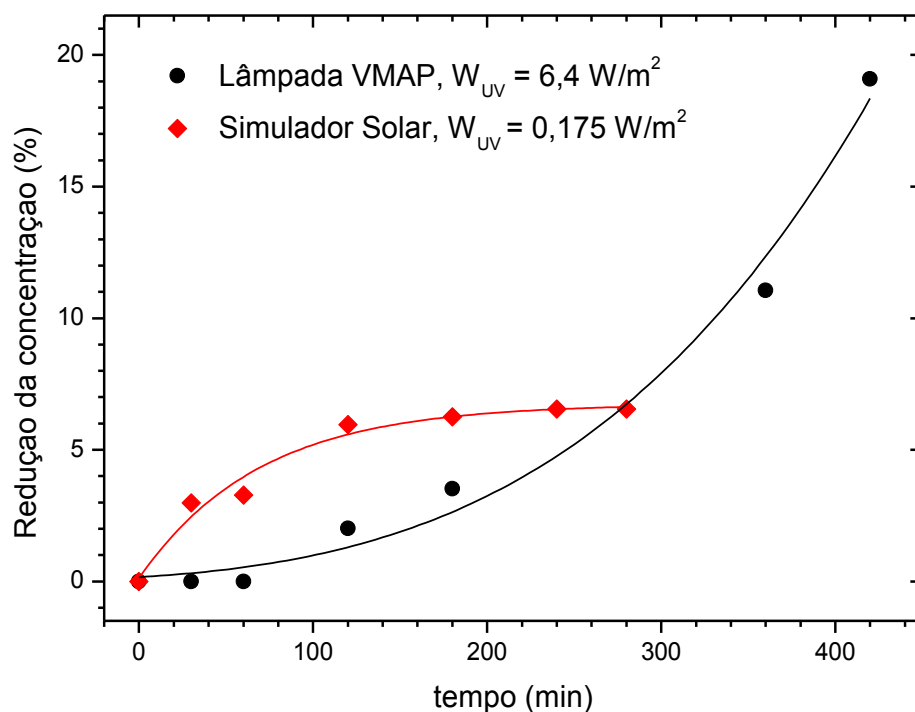
5.4.1 Influência do tipo e da intensidade da radiação sobre a eficiência de degradação do citrato de sildenafil (C.S.)

5.4.1.1 Utilização do catodo de Ni

Visando avaliar a influência do tipo de fonte de radiação luminosa e da intensidade da radiação sobre a eficiência do tratamento, foram comparadas uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio com o simulador solar.

Nos experimentos iniciais, os eletrodos foram dispostos na célula de tratamento em posição perpendicular em relação à fonte de radiação. A área do eletrodo exposta à radiação luminosa era restrita e o ângulo de incidência dos feixes de luz sobre os eletrodos não era o mais favorável. Dessa maneira, as reduções de concentração observadas foram baixas, inferiores a 20%, conforme ilustrado na Figura 49. Constata-se que o uso da lâmpada de vapor de mercúrio, a qual fornece maior potência na faixa do ultravioleta proporcionou maiores valores de degradação do fármaco.

Figura 49: Redução percentual da concentração do C.S. em função do tempo. [C.S] = $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; catodo de Ni; $d = 5,0 \text{ mm}$, $1,5 \text{ V}$. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo de Pt com $d = 25,0 \text{ mm}$ a 0 rpm e $t = 120 \text{ min}$. Eletrodos dispostos perpendicularmente em relação à fonte de radiação.



5.4.1.2 Utilização do catodo de Pt

A partir da observação dos baixos valores na redução da concentração do C.S., nas fases seguintes, optou-se em colocar os eletrodos paralelamente em relação à fonte de radiação. Assim, observou-se significativo aumento na eficiência da degradação, e a redução da concentração foi de até aproximadamente 88%, conforme exemplificado na Figura 50. Observa-se que a partir de 120 minutos ocorreu uma tendência à estabilização da velocidade de remoção do fármaco, ou seja, tempos maiores de tratamento, com consequente gasto energético, não seriam necessários.

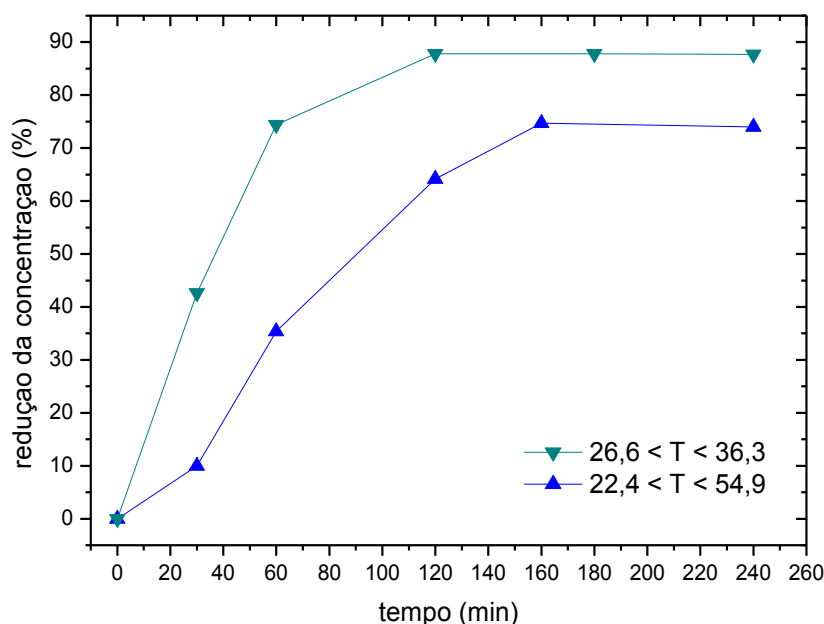
A disposição horizontal dos eletrodos contribuiu para uma maior drenagem dos elétrons fotogerados no anodo, reduzindo a recombinação. Também, evidencia-se que a fotoatividade dos nanotubos de TiO_2 ocorre predominantemente na região de ultravioleta. O simulador solar emite radiação em toda a faixa UV-VIS, no entanto, a intensidade emitida na região do ultravioleta ($< 400 \text{ nm}$) é baixa, menor que 10%.

Como cada valor de irradiância na faixa do visível corresponde a um valor no UV, nos comprimentos de ondas medidos, por possuírem diferentes curvas espectrais de emissão, não foi possível obter os altos valores de radiação UV obtidos com a lâmpada utilizando-se o simulador solar. Diversas tentativas foram realizadas, alterando-se a distância entre fonte e eletrodos ou através da regulagem de intensidade no simulador solar.

Ainda, objetivando-se estudar a influência da temperatura no desempenho do tratamento, foram realizados experimentos sob-refrigeração e na ausência de refrigeração. Conforme observa-se na Figura 50, o aumento da temperatura desfavorece sensivelmente as taxas de degradação do C.S., provavelmente devido a alterações na solubilidade do C.S. ou de seus possíveis subprodutos formados.

Considera-se importante o entendimento da influência da temperatura, pois em caso de aumento de escala, a necessidade de refrigeração torna-se um fator crucial no custo total do processo.

Figura 50: Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. $[C.S.] = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; catodo de Pt; $d = 3,0 \text{ mm}$, $1,5 \text{ V}$, lâmpada de vapor de mercúrio, $W_{UV} = 13 \text{ W/m}^2$. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo de ADE $70\% \text{ TiO}_2/30\% \text{ RuO}_2$ com $d = 5,0 \text{ mm}$ a 700 rpm e $t = 120 \text{ min}$.

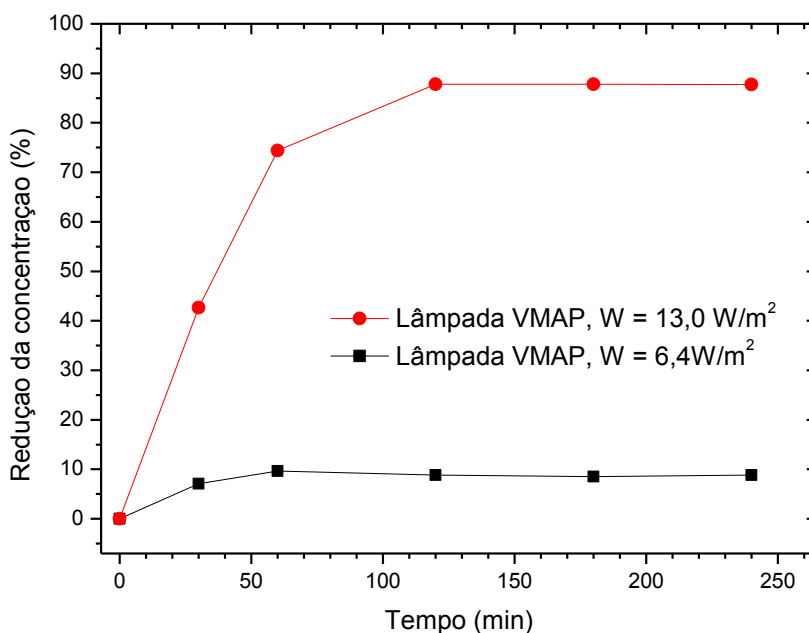


5.4.1.3 Influência da intensidade da radiação gerada pela lâmpada de vapor de mercúrio sobre a eficiência de degradação

Para avaliar a influência da intensidade da radiação gerada pela lâmpada de vapor de mercúrio sobre a eficiência de degradação do fármaco, o sistema foi irradiado com a lâmpada inicialmente locada a $15,0 \text{ cm}$ de altura em relação aos eletrodos. A temperatura variou entre $26,6^\circ\text{C}$ e $28,3^\circ\text{C}$ e foi aplicado potencial externo de $1,5 \text{ volts}$ aos eletrodos. Nesta condição obteve-se a potência de $6,4 \text{ W m}^{-2}$. Nestas condições, observa-se na Figura 51 redução máxima próxima de 10% em 4 horas de tratamento. Quando comparado aos 90% de redução obtidos com a lâmpada locada a 5 mm dos eletrodos, condição na qual se obteve 13 W m^{-2} , fica evidente a influência da

potência da radiação - neste caso alterada através da alteração da distância - na eficiência de degradação do fármaco.

Figura 51: Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. [C.T.] = 10,0 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; catodo de Pt; d = 3,0 mm, 1,5 V. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo ADE 70%TiO₂/30%RuO₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min.



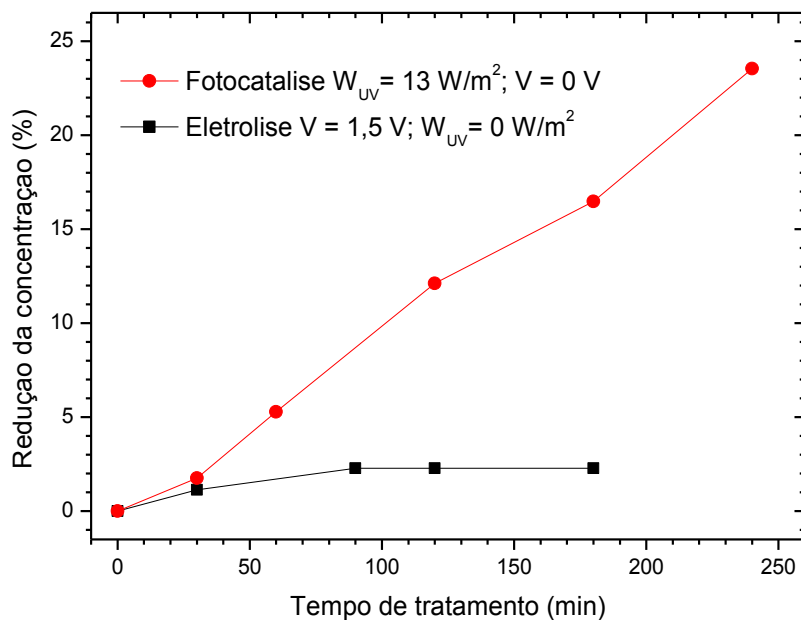
5.4.2 Processos fotocatalítico x eletrolítico

Soluções contendo citrato de sildenafil foram tratadas apenas eletroliticamente, isto é, sem a aplicação de radiação luminosa sobre o eletrodo nanoestruturado de TiO₂ ou apenas fotocataliticamente, sem a aplicação de um potencial sobre os eletrodos. A temperatura foi constantemente controlada e monitorada, permanecendo entre 25,0 °C e 27,2 °C. Conforme pode ser observado na Figura 52, a eficiência obtida utilizando-se apenas eletrólise foi insignificante, em torno de 3% em 90 min, sendo que após observou-se aumento na absorbância. Este aumento

ocorreu sistematicamente a partir de tempos diferentes, nos experimentos em que se utilizou baixa ou nenhuma irradiância.

Em contrapartida, a aplicação do processo fotocatalítico, exclusivamente, promoveu redução de 13% em 180 min e 24% em 240 min. Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos nas etapas anteriormente descritas, é evidenciado o efeito positivo da drenagem eletrônica sobre o processo fotocatalítico.

Figura 52: Redução percentual da concentração de C.S. em função do tempo. [C.T.] = 10,0 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹; catodo de Pt; d = 3,0 mm. Anodo de Ti nanoestruturado obtido a partir de contra-eletrodo ADE 70%TiO₂/30%RuO₂ com d = 5,0 mm a 700 rpm e t = 120 min.



Nos experimentos realizados utilizando-se concentração inicial da citrato de sildenafil de 5 mg L⁻¹, catodo de Pt e anodo nanoestruturado preparado a partir de contra eletrodo ADE sob agitação de 700 rpm a 120 min, mostraram reduções da concentração do fármaco não superiores a 10% nas condições testadas.

Em todas as amostras foram realizadas medidas de Demanda Química de Oxigênio, não apresentadas neste documento. Entretanto, observou-se, em todos os casos, grande variabilidade nos dados obtidos, além da falta de uma tendência clara em relação às condições impostas.

6 CONCLUSÕES

Dos materiais testados como contra-eletrodos, a Pt, o Ni e o ADE foram os que proporcionaram maior eficiência na formação de nanotubos. Entretanto, como os contra-eletrodos de ADE apresentaram maior susceptibilidade ao ataque químico provocado pelo HF durante a anodização, considera-se este material como não propício quando se visa o aumento de escala. Quanto ao uso da Platina, devido ao seu alto custo, esta se torna financeiramente inviável. Portanto, o Ni parece ser a melhor opção quanto ao crescimento dos nanotubos.

Em relação ao tempo de anodização, não houve tendência similar entre os diferentes contra-eletrodos testados quanto ao comprimento dos nanotubos, embora a maior parte dos experimentos indicasse que em duas horas houve maiores crescimentos nos comprimentos dos nanotubos, exceto para os contra-eletrodos de Ni e aço-inoxidável 304.

Não houve uma tendência única quanto ao crescimento dos nanotubos em relação à distância anodo-catodo, ou seja, cada material de contra-eletrodo apresentou crescimento ótimo em uma distância diferente.

Nos processos de anodização de Ti, a partir de contra-eletrodos de ADE, à distância anodo-catodo de 25,0 mm, com agitação de 700 rpm e 120 minutos foi a condição na qual os nanotubos de TiO_2 apresentaram os maiores comprimentos, em torno de 650 nm.

Nos processos de anodização de Ti, a partir de contra-eletrodos de Ni, em distância anodo-catodo de 0,5 cm, sem agitação e 120 minutos ocorreu a condição na qual os nanotubos de TiO_2 apresentaram os maiores comprimentos, em torno de 430 nm.

Os contra-eletrodos de aço-inoxidável 304 utilizados nos processos de anodização apresentaram escurecimento da superfície após o término dos processos de anodização. Foram realizados testes de anodização com duração de 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 360 minutos, de substratos de Ti a partir dos contra-eletrodos de aço-inox 304. Conforme o tempo de anodização aumentou, o depósito escuro sobre os contra-eletrodos também se tornaram mais intensos.

Observou-se na maioria dos eletrodos nanoestruturados uma distribuição homogênea dos nanotubos de TiO_2 .

Paralelamente, as micrografias dos eletrodos de Ti anodizados a partir de contra-eletrodos de aço-inox 304 revelaram que as superfícies dos nanotubos ficaram impregnadas com um depósito de composição ainda não definida, os quais ficaram adsorvidos em diferentes regiões da superfície dos eletrodos nanoestruturados com TiO_2 .

Na cristalização dos nanotubos por aquecimento, as análises de Difractometria de Raios-X evidenciaram intenso sinal no ângulo 2θ próximo a 25° para todas as amostras. Isto caracteriza que os nanotubos de TiO_2 se cristalizaram na fase anatase, a qual é a mais fotoativa.

A disposição dos eletrodos paralelamente em relação à fonte de radiação possibilitou o aumento na eficiência de degradação do fármaco citrato de sildenafil. Ou seja, mesmo sendo a área lateral a maior área destas estruturas, o efeito de sombra entre os tubos, em escala nanométrica, prevalece sobre a intensidade da radiação.

O uso da lâmpada de vapor de mercúrio, a qual possibilita maiores valores de radiação no ultravioleta, resultou em maiores taxas de degradação do fármaco que amostras submetidas à radiação através do simulador solar, i.e., as nanoestruturas são ativadas com radiação UV. Também, quanto maior a potência UV, maior foi a taxa de degradação obtida.

O efeito do aumento de temperatura nos experimentos de degradação do fármaco citrato de sildenafil resultou em diminuição na eficiência do processo e, portanto, o controle da temperatura é fator crucial em caso de ampliação de escala.

As nanoestruturas apresentaram-se com baixa resistência mecânica em relação à aplicação de valores de potencial elétrico superiores a 1,5 V. Além disso, a eletrólise apresentou eficiência insignificante na degradação do fármaco citrato de sildenafil. Portanto, é recomendada a aplicação da energia aos eletrodos somente para fotoassistir ao processo fotocatalítico e não visando produção de radicais oxidantes (processo fotoeletrocatalítico). A eficiência do processo fotocatalítico mostrou-se fortemente dependente da drenagem eletrônica por potencial externo aplicado.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A pesquisa desenvolvida neste trabalho pode ser ampliada visando otimizar os sistemas de desenvolvimento e cristalização de nanotubos de TiO_2 de eletrodos tubulares bem como a aplicação destes eletrodos no tratamento de soluções, efluentes entre outros contendo corantes, fármacos, etc. São propostas para trabalhos futuros:

- Testar processos de cristalização dos eletrodos planos e tubulares nanoestruturados com TiO_2 em diferentes condições para desenvolvimento da fase anatase;
- Desenvolver sistema para anodizar eletrodos tubulares de Ti objetivando a obtenção de estruturas nanoestruturadas de TiO_2 com maior uniformidade de distribuição de corrente;
- Testar processos de dopagem com Ru de eletrodos tubulares nanoestruturados com TiO_2 previamente cristalizados.
- Aplicar radiação U.V. sobre os eletrodos nanoestruturados com ângulos intermediários entre 0° e 90° .
- Estabelecer a relação entre a distância e o diâmetro dos nanotubos a fim de estimar parâmetros importantes à geometria e à distribuição dos nanotubos sobre o substrato.
- Testar os eletrodos tubulares nanoestruturados com TiO_2 sobre radiação no simulador solar;
- Testar os eletrodos planos nanoestruturados com TiO_2 previamente dopados com Ru na degradação de corantes ou fármacos.
- Otimizar o reator tubular em relação aos parâmetros: potencia de radiação, vazão, potencial externo aplicado ao eletrodo, tempo de tratamento entre outros na degradação de soluções e efluentes de corantes e fármacos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-ENEIN, H. Y.; HEFNAWY, M. M.; Rapid Determination of Sildenafil Citrate in Pharmaceutical Preparations Using Monolithic Silica HPLC Column. *Journal of Liquid Chromatography e Related Technologies*, vol. 26, n. 17, pp. 2897-2908, 2003.
- ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis, B*, v. 14, pp. 55-68, 1997.
- ALEXY, R., KÜMPEL, T, KÜMMERER, K., Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test, *Chemosphere*, v. 57, pp. 505- 512, 2004.
- ALOIA GAMES, L. *et al.* Chemical and mechanical properties of anodized cp-titanium in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ media for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 23, pp. 4791–4798, 2012.
- ALVARES, A. B. C., DIAPER C., PARSON, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environmental Technology*, v. 2, n. 4, pp. 409-427, 2001.
- AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO. A.; CARVALHO, S. L.; TORRES, N. H. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 17, n. 3, pp. 61-67, 2012.
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R., PAXEUS, N.: Pharmaceuticals in STP Effluents and Their Solar Photodegradation in Aquatic Enviroment. *Chemosphere*, v. 50, pp. 1319-1330, 2003.a
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ system. *Water Research* v. 37, pp. 993–1004, 2003.b
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÈ, M.; GIUDCE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science e Technology*, v. 38, pp. 6832-6838, 2004.

- ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N; Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, pp 243–250, 2005.
- ANKLEY, G.T.; BROOKS, B.W.; HUGGETT, D.B.; SUMPTER, J.P. Repeating History: pharmaceuticals in the environment. *Environmental Science e Technology*, v. 15, pp. 8211–8217, 2007.
- ARSLAN–ALATON, I e GURSES, F. Photo–Fenton and Photo–Fenton–like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.165, p. 165–175, 2004.
- Associação dos Laboratórios Farmacêuticos Nacionais (ALANAC). **EMS obtém registro da Anvisa para Viagra genérico.** Disponível em: <http://www.alanac.org.br/index.php?option=com_contentview=articleid=6437ecatid=:associados>. Acesso em 21 de Julho de 2013.
- BARCELOS, M. N.; PERES, A. P.; PEREIRA, I. O.; CHAVASCO, L. S.; FREITAS, D. F. Aplicação do método FMAE na identificação de impactos ambientais causados pelo descarte doméstico de medicamentos, *Engenharia Ambiental*, v. 8, n. 4, pp. 62-68, 2011.
- BARICCATTI, R. A.; SIVA, C.; SOUZA, M. L.; LINDINO, A.; ROSA, M. F. Degradação hidrolítica e fotoquímica da amoxicilina na presença de β -ciclodextrina. *Eclética Química*, v. 33, n. 4, pp. 79-84, 2008.
- BENITO-PEÑA, E.; PORTAL-RODERA, A. I.; LEÓN-GONZÁLES, M. E.; MORENO-BONDI, M. C. Evolution of mixed mode solid phase extration cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatographic with UV-DAD detection. , v. 556, pp. 415-422, 2006.
- BERANEK, R.; TSUCHIYA, H.; SUGISHIMA, T.; MACAK, J. M.; TAVEIRA, L.; FUJIMOTO, S.; KISCH, H.; SCHMUKIC, P. Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 87, pp. 243114-1-243114-3, 2005.

- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n. 3, pp. 477-482, 2002.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente, *Química Nova*, v. 26, n. 4, pp. 523-530, 2003.
- BOOLELL M.; ALLEN M.J.; BALLARD, S.A.; GEPI-ATTEE S.; MUIRHEAD, G.J.; NAYLOR, A.M. Sildenafil: an orally active type 5 cyclic GMP-specific phosphodiesterase inhibitor for the treatment of penile erectile dysfunction. *International Journal of Impotence Research*, v. 8, pp. 47-52, 1996.
- BRAMMER, K. S. *et al.* Biomaterials and Biotechnology Schemes Utilizing TiO₂ Nanotube Arrays. 2004.
- BRAMMER, K. S. *et al.* Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface. *Acta biomaterialia*, v. 5, n. 8, pp. 3215–23, 2009.
- COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília. 100p. 2009.
- CRHITIAN, T.; SCHNEIDER, R. J.; FARBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M. T.; GOLDBACH, H. E. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, v. 31, pp. 36-44, 2003.
- DINESH, N. D.; VISHUKUMAR, B. K.; NAGARAJA, P.; MADE GOWDA; N. M., RANGAPPA, K. S.; Stability indicating RP-LC determination of sildenafil citrate (Viagra) in pure form and in pharmaceutical samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 29, pp. 743-748, 2002.
- DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber. São Paulo. 208p. 2006.
- ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, pp.666–672. 2009.

- FOUNTOULAKIS, M.S.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Impact of the pharmaceuticals on the anerobic digestion process, In: Conference presentation challenges in environmental risk assessment and modelling: linking basic and applied research – Setac Europe 12th Annual Meeting, 12–16 May, Vienna, Austria, 2002.
- FRANK, C. S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar.** Tese de Doutorado (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria. 70p. 2008.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais contendo Espécies Organocloradas. *Química. Nova*, v. 23, pp. 504, 2000.
- FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications.* Koyo Printing Co., Tokyo, Japan. 1999.
- GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂. Comparative mechanistic and kinetic investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v. 130, pp. 35-47. 2000.
- GARCIA-REIRIZ, A.; DAMIANI, P.; OLIVEIRA, A.; Different strategies for the direct determination of amoxicillin in human urine by second-order multivariate analysis of kinetic – spectrophotometric data. *Talanta*, v. 71, pp. 806-815, 2007.
- GARRIGA, I.; CABLE, C. Strategies of optimization to proceedings of the descontaminacion by gaseous effluents watery fotocatalisis heterogeneous. [Strategies for the optimization of the decontamination of aqueous and gaseous effluents using heterogeneous photocatalysis]. [dissertation]. [Canarias (GC)]. Jun 2007. Spanish.
- GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*, v. 35, pp. 1677-1699. 1990.
- GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, v. 21, pp. 41-47, 2001.

- HARTMANN, S.; LACORN, M.; STEINHART, H. Natural occurrence of steroid hormones in food. *Food Chemistry*, v. 62, n. 1, pp. 7-20, 1998.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K.L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, v. 225, pp. 109–118, 1999.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, pp. 69-96, 1995.
- IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E.W.; CLARK, R.M.; Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, n. 5, pp. 1668-70, 1993.
- JEZ'OWSKA-BOJCZUK, M.; W. LES'NIAK, SZCZEPANIK, W.; GATNER, K.; JEZIERSKI, A.; SMOLUCH, M.; BAL, W. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 84, pp. 189–200, 2001.
- KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, pp. 1134-1140, 2009.
- KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 1, pp. 133-135, 2003.
- KOROLKOVAS, A.; FRANÇA, F. F. A.C. **Dicionário terapêutico Guanabara**. 15 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- LANKAS, G.R.; GORDON, L.R. Ivermectin and Abamectin. *Toxicology*, pp. 102-107, 1989.
- LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3-4, pp. 49–121, 2004.
- LONGHIN, S. R. **Estudo de degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade dos seus produtos**. Tese de Doutorado (Doutorado em Química), Instituto de Química - Universidade de Brasília, 154 p., 2008.

- MADHAVAN, J.; GREISER, F.; ASHOKKUMAR, M. Kinetics of the sonophotocatalytic degradation of orange G in presence of Fe^{3+} . *Water Science and Technology*, v. 60, n. 8, pp. 2195–2202, 2009.
- MARIN, J. M.; MONTOYA, J.; MONSALVE, E.; GRANDA, C. F.; RIOS, L. A.; RESTREPO, G. Degradation of methyl orange un nuevo fotorreactor of solar flat plate con corrugated surface. v. 13, n. 34, pp. 435-440, 2007.
- MARINO, C. E. B. *et al.* On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. *Corrosion Science*, v. 43, n. 8, pp. 1465–1476, 2001.
- MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science e Technology*, v. 28, n. 181A, 1994.
- MELO S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados, *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
- MENDES, I. **Avaliação do processo oxidativo avançado com H_2O_2 /UV para a degradação do antibiótico amoxicilina.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Universidade de Ribeirão Preto. 92p. 2013.
- MENDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO_2 and simulated solar irradiation. *Water Research Journal*, v. 42, pp. 585–594, 2008.
- MINAGAR, S. *et al.* A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta biomaterialia*, v. 8, n. 8, pp. 2875–88, 2012.
- MINERO, C.; LUCCHIARI, M.; VIONE, D.; MAURINO, V. Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of methylene blue in aqueous solution. *Environmental Science e Technology*, v. 39, pp. 8936–8942, 2005.
- MORAES, P. B. **Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida.** 2004. 146 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.
- MORAES, P. B. e BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere*, v. 58, pp. 41–46, 2005.

- NÄGELE, E. e MORITZ, R., Structure Elucidation of Degradation Products of the Antibiotic Amoxicillin with Ion Trap MSn and Accurate Mass Determination by ESI TOF. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v 16, n 10, pp. 1670-1676, 2005.
- NEDDO, V.; BELGIORNO, V.; RICCO, D.; KASSINOS, D. Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application. *Ultrasom. Sonochem*, v. 16, pp. 790–794, 2009.
- PACKER, J.L.; WERNER, J.J.; LATCH, D.E.; McNEILL, K.; ARNOLD, W.A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid and ibuprofen. *International Journal of Aquatic Science*, v. 65, pp. 342–351, 2003.
- PASCHOALINO, M.P. **Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 90p., 2006.
- PERALTA-ZAMORA, P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. *Química Nova* - New trends for treatment of industrial effluents. *Química. Nova*, v. 20, pp. 186, 1997.
- PEREZ-ESTRADA, L.A.; MALDONADO, M.I.; GERNJAK, W.; AGUERS, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; BALLESTEROS, M.M.; MALATO, S., Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today Journal*, v. 101, pp. 219–226, 2005.
- RAVINA, M.; CAMPANELLA L.; KIWI, J. Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. *Water Research Journal*, v. 36, pp. 3553–3560, 2002.
- RICHARDSON, M.L.; BOWRON, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 37, pp. 1–12, 1985.
- RIZZO, L.; MERIC, S.; GUIDA, M.; KASSINO, D.; BELGIORNO, V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research Journal*, v. 43, pp. 4070–4078, 2009.

- RODRIGUES, C. R. B. **Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa – PR. 110p. 2009.
- ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 50, n. 13, pp. 2904–39, 21 mar. 2011.
- SAISHO, K.; SCOTT, K. S.; MORIMOTO, S., NAKAHARA, Y.; Hair Analysis for Pharmaceutical Drugs. II. Effective Extraction and Determination of Sildenafil (Viagra®) and Its N-Desmethyl Metabolite in Rat and Human Hair by GC-MS. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, v. 24, n. 12, pp. 1384-1388, 2001.
- SANCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; PERAL, J.; LITTER, M. I. Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. *In: Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea*, cap. 2, *Rede CYTED*, La Plata, 2001.
- SANTOS, L. S. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL, MECÂNICA E DE MOLHABILIDADE DE NANOTUBOS DE tio₂ PARA APLICAÇÃO EM BIOMATERIAIS.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Universidade Federal do Paraná. 67p. 2014.
- SCARCELA, A.M.A.; MUNIZ, J.W.A.; CIRQUEIRA, J.Z. Investigação do uso indiscriminado de amoxicilina em crianças na faixa etária de 2 a 10 anos. *Cenarium Farmacêutico*, Ano 4, n° 4, 2011, ISSN: 1984 - 3380.
- SEELANAN, P.; SRISA-ART, M.; PETSOM, A.; NHUJAK, T. Determination of avermectins in commercial formulations using microemulsion electrokinetic chromatography. *Analytica Chimica Acta*, v. 570, pp. 8-14, 2006.
- SOUZA, R. M. G. L. Princípios e métodos utilizados em segurança da água para consumo humano. São Paulo, 2008, 52p. Disponível em <ftp://ftp.cve.saude.sp.gov.br/doc_tec/DOMA/seguranca_agua.pdf>. Acessado em 09/01/2013.
- STEEL, J.W. Pharmacokinetics and Metabolism of Avermectins in Livestock, *Veterinary Parasitology*, v. 48, p. 45-57, 1993.

- STEERS W.D. Meta-analysis of the efficacy of sildenafil (Viagra) in the treatment of severe erectile dysfunction. *Journal of Urology*. v, 159, n. 238 (Abstract 910), 1998.
- SUN, L. *et al.* Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 637, n. 1-2, pp. 6–12, 2009.
- TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** Tese de Doutorado (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos), Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 141p. 2008.
- TISLER, T.; ERZEN, N. K. Abamectin in the Aquatic Environment. *Ecotoxicology*, v. 15, pp. 495–502, 2006.
- TORRES, N.H.; ROMANHOLO FERREIRA, L.F.; AMERICO, J. H. P.; FREGUGLIA, R.M.O.; MOURA-ANDRADE, G.C.R.; TORNISIELO, V.L. Analysis and occurrence of residues of the hormones estriol, 17alpha-ethinylestradiol and 17beta-estradiol in urban water supply by HPLC/DAD. *IOSRJEN Journal of Engineering*, v. 2, pp. 984-989, 2012.
- TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R., MALATO, S., Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process e Chemical and toxicological assessment. *Water Research* v. 45, pp. 1394-1402, 2011.
- TZOC, E.; ARIAS, M.L.; VALIENTE, C. Efecto de las aguas residuales hospitalarias sobre los patrones de resistencia a antibióticos de *Escherichia coli* y *Aeromonas sp.* *Rev. Biome'd.* v15, p.165–172, 2004.
- UNEP, UNICEF and WHO: United Nations Environment Programme, United Nations Childrens Fund and World Health Organization (2002). Children in the New Millenium: Environmental Threats to Children [Internet]. Disponível em: <<http://www.unep.org/ceh/main01.html>>. Acesso em 04/01/2013 às 17:00h.
- US PEROXIDE General Chemistry of Fenton's Reagent e Fenton's Reagent. Disponível em: <http://www.h2o2.com/>. Acesso em dezembro de 2013.
- USP; United States Pharmacopeia, 31 edição. United States Pharmacopeia Convention: Rockville, 2008.

- VARGHESE, O. K.; GONG, D.; PAULOSE, M. ONG, K. G.; GRIMES, C. A. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators B:Chemical Journal*, v. 93, pp. 338. 2003.
- VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais. 120p. 2011).
- VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, v. 389, pp. 416-428, 2010.
- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M.; Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, v. 54, pp. 497–505. 2004.
- VON SPERLING, M. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. *Wat. Sci. Tech.*, v. 33, n. 3, pp. 59-72, 1996.
- XING, J. *et al.* Effect of Accumulation of Ti⁴⁺ in 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ Electrolyte on Growth and Crystallization of Anodic Titanium Oxide Films. v. 7, pp. 12808–12816, 2012.
- WALSH, F.C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, pp. 1819–1837, 2001.
- WEINERT, P.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R.; Determinação espectrofotométrica de citrato de sildenafil em formulações farmacêuticas. *Química Nova*, v. 31, n. 5, pp. 1112-1116, 2008.
- WU, J.M.; QI, B. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *The Journal of Physical Chemistry*, v. C111, pp. 666, 2007.
- WUTKE, M. C. B. **Desinfecção do ar em Ambientes Confinados pela Ação Combinada de Dióxido de Titânio e Luz Ultravioleta (TiO₂/UV).** Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. 165p. 2006.
- YUANG, F.; HU, C.; HU, X.; QU, J.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ H₂O₂. *Water Research*, v. 43, pp. 1766–1774, 2009.

- ZANINI, A.C; OGA, S. **Farmacologia aplicada 4o Edição**. Atheneu, São Paulo. 768 p. 1989.
- ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research*, v. 15, 2, pp. 437-448, 2005.